

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM
SIR W. H. BRAGG-LONDON
W. L. BRAGG-MANCHESTER
G. FRIEDEL-STRASSBURG
V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN
K. HONDA-SENDAI
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFÉ-LENINGRAD
ST. KREUTZ-KRAKAU
SIR H. A. MIERS-LONDON
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK
F. ZAMBONINI†-NEAPEL

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 82

1932

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H. / LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT
CORPORATION

JOHNSON REPRINT
COMPANY LIMITED

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

Berkeley Square House, London, W. 1

Inhaltsverzeichnis des 82. Bandes.

Heft 1/2. (Ausgegeben im April 1932.)

	Seite
<i>F. Laves</i> (Göttingen), Zur Klassifikation der Silikate. Geometrische Untersuchungen möglicher Silicium-Sauerstoff-Verbindungen als Verknüpfungsmöglichkeiten regulärer Tetraeder. (Mit 9 Textfiguren)	1
<i>H. Seifert</i> (Berlin), Über fluorhaltige Sauerstoffverbindungen. II	15
<i>Harold E. Buckley</i> (Manchester), Variations of Crystal-habit in pure $KClO_3$ (With 3 figures)	31
<i>Harold E. Buckley</i> (Manchester), The growth of $KClO_3$ crystals in the presence of ionic impurities. (With 4 figures and 1 plate)	37
<i>Harold E. Buckley</i> (Manchester), A note on some excessively thin crystals of $KClO_3$. (With 1 figure)	47
<i>H. Th. Ringdal</i> (Oslo), Über Mischkristalle von Erdalkalinitraten. (Mit 5 Textfiguren und 1 Tafel)	50
<i>O. Mügge</i> (Göttingen), Die Gleitfläche als Ursache gewisser Verzerrungen am Kalkspat. (Mit 7 Textfiguren und 1 Tafel)	59
<i>F. Machatschki</i> und <i>O. Zedlitz</i> (Tübingen), Die Kristallstruktur des Lewisit	72
<i>H. Waldmann</i> und <i>E. Brandenberger</i> (Zürich). Über Methylbixin. (Mit 5 Textfiguren und 1 Tafel)	77
<i>Victor Zsivny</i> (Budapest), Über den Veszelyit von Vaskó (Moravicza). (Mit 12 Textfiguren)	87
<i>H. Brasseur</i> (Liège-Pasadena), Contribution to the structure of malachite. (With 1 figure and 1 plates)	111
<i>M. v. Laue</i> , Kreuzgitterspektren. (Mit 6 Textfiguren)	127
<i>Ferruccio Zambonini</i> † (1880—1932)	142
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>B. Gofner</i> und <i>H. Strunz</i> (München), Die chemische Zusammensetzung von Narsarsukit	150
<i>O. Kratky</i> , Konvergenzaufnahmen als Verfahren zur Herstellung von Schichtliniendiagrammen in besonders kurzer Zeit. (Mit 1 Textfigur)	152
<i>L. Tokody</i> (Budapest), Über Hessit	154
<i>W. Nieuwenkamp</i> und <i>J. M. Bijvoet</i> (Amsterdam), Die Kristallstruktur von Bleifluobromid $PbFBr$	157

	Seite
<i>W. H. Zachariasen</i> (Chicago), Note on the Crystal Structure of Silver Sulphate, Ag_2SO_4	161
<i>Bücherbesprechungen</i>	163
<i>Referate IV</i>	R. 49—80

Heft 3/4. (Ausgegeben im Mai 1932.)

<i>M. J. Buerger</i> (Cambridge, U.S.A.), The crystal structure of löllingite, $FeAs_2$. (With 4 figures)	165
<i>Linus Pauling</i> and <i>L. O. Brockway</i> (Pasadena), The Crystal Structure of Chalcopyrite $CuFeS_2$. (With 3 figures)	188
<i>Henri Brasseur</i> (Liège-Manchester, Pasadena), The structure of azurite. (With 2 figures)	195
<i>P. Niggli</i> und <i>E. Brandenberger</i> (Zürich), Stereochemie der Kristallverbindungen. VII. Die SiO_2 -Strukturen und das Bauprinzip der bevorzugten, gesteinsbildenden Silikate	210
<i>Robert L. Parker</i> (Zürich), Über die morphologische Bedeutung des akzessorischen Stoffansatzes auf Kristallflächen. (Mit 5 Textfiguren und 4 Tafeln)	239
<i>G. Szivessy</i> und <i>A. Dierkesmann</i> (Bonn), Über eine photographische Methode zur Messung des Gangunterschiedes einer schwach doppelbrechenden Kristallplatte im Ultravioletten. (Mit 4 Textfiguren)	258
<i>J. Jakob</i> und <i>I. Parga-Pondal</i> (Zürich), Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer. X. Mitteilung: Über die Rolle des Titans in den Phlogopiten	271
<i>H. E. Buckley</i> (Manchester), The effects of "ionic" impurities on the crystal habit of K_2CrO_4 . (With 10 figures)	285
<i>C. A. Beevers</i> and <i>H. Lipson</i> , The Crystal-Structure of Beryllium Sulphate Tetrahydrate $BeSO_4 \cdot 4H_2O$. (With 6 figures)	297
<i>H. Ehrenberg</i> (Aachen), Orientierte Verwachsungen von Magnetkies und Pentlandit. (Mit 2 Textfiguren und 1 Tafel)	309

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>F. Halla</i> , Bemerkungen über die Strukturbestimmung mittels Weissenberg-aufnahmen. (Mit 3 Textfiguren)	316
<i>Wilhelm Hofmann</i> (Leipzig), Nachtrag zu meiner Arbeit: „Die Struktur der Tutttonschen Salze“	323

Heft 5/6. (Ausgegeben im Juni 1932.)

<i>Tom. F. W. Barth</i> and <i>E. Posnjak</i> , Spinel structures: with and without variate atom equipoints. (With 15 figures)	325
<i>Ludwik Chrobak</i> (Krakau), Die „zurückreflektierten“ Laue-Interferenzbilder. (Mit 5 Textfiguren)	342

	Seite
<i>F. Machatschki</i> (Tübingen), Der Magnesium-Gallium-Spinell	348
<i>Werner Nowacki</i> (Zürich), Stereochemie der Kristallverbindungen. VIII. Geometrische Ableitung von Strukturtypen AB_3 . (Mit 6 Textfiguren) . . .	355
<i>Friedrich Rinne</i> (Freiburg i. Br.), Über Beziehungen der gewässerten Bromphenanthrensulfosäure zu organismischen Parakristallen. (Mit 11 Textfiguren) . . .	379
<i>Richard Reinicke</i> (München-Planegg), Strukturbetrachtungen an Siliciumverbindungen unter Zugrundelegung von tetraedrischer Raumbeanspruchung der Atome. (Mit 19 Textfiguren)	394
<i>Richard Reinicke</i> (München-Planegg), Eine geometrische Ableitung kubischer Kristallstrukturen als Hilfsmittel zur Strukturbestimmung. (Mit 10 Textfiguren)	419
<i>Arnold Cissarz</i> (Freiburg i. Br.), Reflexionsmessungen an absorbierenden Kristallen, mit besonderer Berücksichtigung der Erzminerale. III. Mitteilung: Untersuchungen über die Gewinnung einer zuverlässigen Eichung für Messungen des Reflexionsvermögens und über den Einfluß von Oberflächenschichten, die durch den Schleif- und Polierprozeß erzeugt werden. (Mit 2 Textfiguren)	438
<i>O. Mügge</i> (Göttingen), Zwillingsbau und Flächenzeichnung von bergkristallartigen Quarzen mit Rücksicht auf ihre Entstehungstemperatur. (Mit 12 Textfiguren)	451
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>J. Garrido</i> (Madrid), Symmetrie und Raumgruppe des Kernits ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$). (Mit 3 Textfiguren)	468
<i>Gunnar Hägg</i> (Stockholm), Die Dichte und Kristallstruktur des Magnesiumnitrids, Mg_3N_2	470
<i>Georg Schäfer</i> (Tübingen), Die Kristallgestalt des Fluoren-dicarbonsäure-9,9-diäthylester. (Mit 1 Textfigur)	472
<i>W. Büssem</i> und <i>B. Lange</i> , Über die Anwendung eines neuen lichtelektrischen Mikrophotometers für röntgenographische Zwecke. (Mit 1 Textfigur) . . .	474
<i>J. Garrido</i> und <i>J. Hengstenberg</i> (Madrid), Untersuchung dünner Paraffinschichten mit Elektronenstrahlen. (Mit 3 Textfiguren)	477
<i>Autorenregister zu Band 82</i>	481
<i>Sachregister zu Band 82</i>	482
<i>Referate IV</i>	R. 81—112

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Zur Klassifikation der Silikate.

Geometrische Untersuchungen möglicher Silicium-Sauerstoff-Verbindungen als Verknüpfungsmöglichkeiten regulärer Tetraeder.

Von

F. Laves in Göttingen.

(Mit 9 Textfiguren.)

Vor einiger Zeit ist in dieser Zeitschrift von W. L. Bragg¹⁾ eine Arbeit erschienen, welche die Ergebnisse röntgenographischer Silikat-strukturerforschung zu einer einfachen Klassifikation von Silikatverbindungen zusammenfaßt. Die interessante Untersuchung führte zu einer Einteilung der Silikate nach ihren chemischen und strukturellen Eigenschaften. Es zeigte sich nämlich, daß bestimmten chemischen Eigenschaften (im wesentlichen dem Verhältnis $Si:O$) bestimmte strukturelle Eigenschaften zugeordnet werden konnten. Als immer gültig wurde das Gesetz gefunden, daß Si von Sauerstoff nahezu regulär tetraedrisch umgeben ist. Ist das Verhältnis $Si:O$ kleiner oder gleich $\frac{1}{4}$, so sind abgeschlossene SiO_4 -Tetraeder möglich. Wird $Si:O > \frac{1}{4}$, so ist eine tetraedrische Umgebung des Si von O topologisch nur möglich, wenn die Tetraeder gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen haben. In Übereinstimmung mit den Paulingschen Regeln²⁾ haben in sämtlichen bisher bekannten Strukturen die SiO_4 -Tetraeder nur Ecken gemeinsam. Es ergab sich nun (siehe l. c. 269—76) die Gesetzmäßigkeit, daß mit steigendem Verhältnis $Si:O$ der Tetraederzusammenhang sich ändert. Bragg unterscheidet folgende Typen

Orthosilikate	$(SiO_4)^{4-}$ -Gruppen
Selbständige Gruppen	$(Si_2O_7)^{6-}$, $(Si_3O_9)^{6-}$, $(Si_4O_{12})^{8-}$, $(Si_6O_{18})^{12-}$
Silicium-Sauerstoff-Ketten	$(SiO_3)^{3-}$, $(Si_4O_{11})^{6-}$
Silicium-Sauerstoff-Netze	$(Si_2O_5)^{2-}$
Quarzähnliche Gitter	$(Si, Al)O_2$.

Man erkennt die allgemeine Gesetzmäßigkeit: Bei Vergrößerung des Verhältnisses $Si:O$ steigt die Dimensionszahl des Si - O -Bauzusammen-

1) W. L. Bragg, The Structure of Silicates. Z. Krist. 74, 237. 1930. Sonderausgabe. 2. Aufl. 1931. Akad. Verlagsges. m. b. H.

2) L. Pauling, The Coordination Theory of the Structure of Ionic Crystals. Probleme der modernen Physik (Sommerfeld-Festschrift) Leipzig (1928), 44.

menhanges. Diese Erscheinung ist nun geometrisch ohne weiteres plausibel und scheint dazu geeignet zu sein, sämtliche möglichen Silikatverbindungen zu erfassen derart, daß bei bestimmten Verhältnissen $Si:O$ bestimmte strukturelle Bauzusammenhänge zu erwarten sind, wobei allerdings zu beachten ist, daß Si zum Teil durch $Al^1)$ oder B , eventuell auch durch Be ersetzt werden kann. In diesem Sinne konnten von Náray-Szabó²⁾ die Silikatverbindungen (auch solche, deren Struktur noch unbekannt ist) klassifiziert werden.

In dieser Arbeit soll nun der Versuch unternommen werden, ob es möglich ist, für diese Korrespondenz des Silicium-Sauerstoffverhältnisses mit der Dimensionszahl des Bauzusammenhanges eine geometrische Begründung zu finden. Anlaß zur vorliegenden Untersuchung war die Bemerkung, daß man mit Tetraedern, deren sämtliche Ecken immer zu zwei und nur zu zwei Tetraedern gehören, ebene Gebilde aufbauen kann. Diese Eigenschaft fiel auf im Vergleich mit der Machatschkischen Voraussage, welche für Silikatverbindungen mit dem Verhältnis SiO_2 (Si kann evtl. z. T. durch Al , B , Be ersetzt sein) räumliche Tetraederverknüpfung postulierte. Da die Voraussagen Machatschkis von allen bisher untersuchten Silikatstrukturen bestätigt wurden, muß es offenbar für die Silikate energetisch günstiger sein, die SiO_4 -Tetraeder räumlich zusammenzufügen, als zweidimensionale oder eindimensionale Gebilde, die geometrisch realisierbar sind, aufzubauen. Das erscheint auch ohne weiteres, plausibel. Ist es doch schließlich das Wesen des Kristalles überhaupt, sich dreidimensional aufzubauen. Steht daher einem Kristall für die Verknüpfung seiner Tetraeder sowohl eine zweidimensionale wie eine dreidimensionale Anordnung geometrisch zur Verfügung, so ist es zu verstehen, wenn der Kristall in der dreidimensionalen Verknüpfung erscheint. Allgemein möchte man entsprechend vielleicht annehmen, daß die Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder immer so höchstdimensional sei, wie überhaupt nur geometrisch möglich. Das scheint aber nicht der Fall zu sein. Von Pauling³⁾ ist wahrscheinlich gemacht und soll in einer in Aussicht gestellten Arbeit⁴⁾ näher be-

1) F. Machatschki, Zur Frage der Struktur und Konstitution der Feldspate. Ctbl. Min. 1928, 97 und andere Arbeiten.

2) St. Náray-Szabó, Ein auf der Kristallstruktur beruhendes Silikatsystem. Z. physikal. Ch. (B) 9, 356. 1930.

3) L. Pauling, The Structure of the Micas and Related Minerals. Pr. Nat. Acad. Washington 16, 123. 1930.

4) Inzwischen ist eine bestätigende Arbeit von W. W. Jackson u. J. West erschienen: The Crystal Structure of Muscovite $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$. Z. Krist. 76, 211. 1931.

gründet werden, daß für die Talk- und Glimmerminerale ein Aufbau aus Si_2O_5 -Netzen charakteristisch sei! Jeweils drei und nur drei Ecken eines jeden SiO_4 -Tetraeders sollen stets zu einem und nur einem

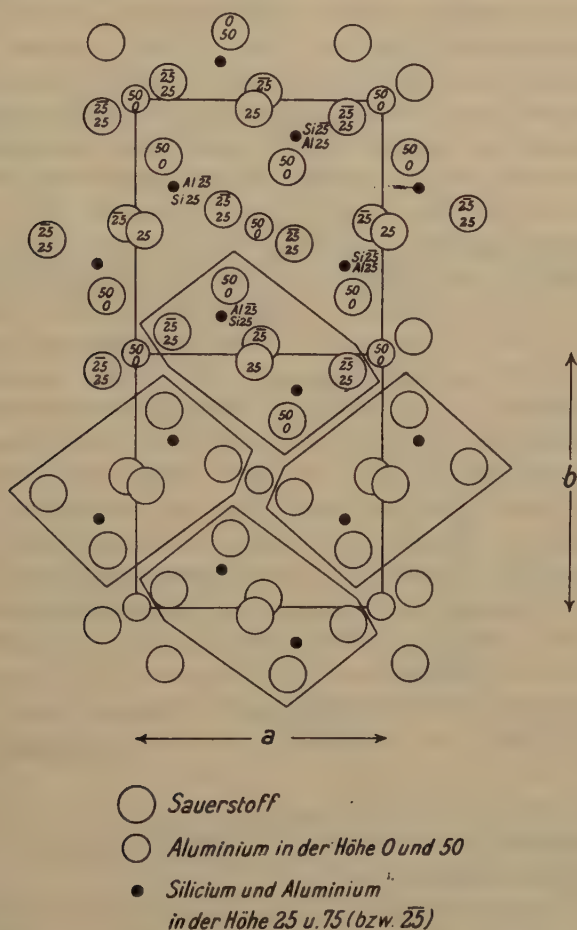


Fig. 1. Sillimanit. Projektion auf die (001)-Ebene. $a = 7.90 \text{ \AA}$, $b = 7.58 \text{ \AA}$, $c = 5.74 \text{ \AA}$. Die eingekreisten Partikeln können als $(Si, Al)_2O_5$ -Ketten aufgefaßt werden. Die den Atomsorten beigeschriebenen Zahlen bedeuten die jeweiligen Höhen, wenn $c = 100$ gesetzt wird.

anderen Tetraeder gehören, während eine Ecke eines jeden Tetraeders nicht zu mehreren Tetraedern gehört; zwei oder mehreren Tetraedern gemeinsame Kanten oder Flächen treten nicht auf. Anschließend an die Paulingschen Überlegungen wurde von W. H. Taylor und St.

Náray-Szabó¹⁾ für Apophyllit ebenfalls eine zweidimensionale Verknüpfung von SiO_4 -Tetraedern im Verhältnis Si_2O_5 gefunden. Man könnte daher geneigt sein, anzunehmen, bei einem Verhältnis Si_2O_5 seien höchstens zweidimensionale Verknüpfungen möglich (bei Beachtung der Paulingschen Regeln, wonach jeweils nur zwei Tetraeder und diese nur in den Ecken zusammenhängen sollen) ebenso, wie sich zeigen läßt, daß beim Verhältnis SiO_3 höchstens eindimensionale Verknüpfungen oder Ketten möglich sind. Bei näherer Untersuchung stellt sich jedoch heraus, daß geometrisch gesprochen, wie unten näher gezeigt werden wird, auch dreidimensionale Verknüpfungen von SiO_4 -Tetraedern beim Verhältnis Si_2O_5 möglich sind. Während also beim Verhältnis $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$ von den geometrischen Möglichkeiten die höher dimensionale Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder zum Bauplan gewählt wird, zeigt sich beim Verhältnis $(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5$ die niedrigerdimensionale netzartige Verknüpfung. Sogar eindimensionale Verknüpfung existiert, man kann den Sillimanit rein geometrisch auffassen als bestehend aus parallel gelegenen Ketten $(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5 = \text{SiAlO}_5$, welche durch Al-Atome miteinander verbunden werden. Fig. 1, welche in Anlehnung an Fig. 10b der Bragg'schen Arbeit gezeichnet wurde, zeigt die Zusammenhänge. Eine neuere Arbeit über den Sillimanit von J. S. Hey und W. H. Taylor²⁾ ändert topologisch betrachtet an den Bauzusammenhängen nichts³⁾.

Diese Überlegungen und Feststellungen ließen es interessant erscheinen, einmal zu untersuchen, welche Dimensionszahlen die tetraedrischen Verknüpfungen bei verschiedenen Verhältnissen von $\text{Si} : \text{O}$ haben können. Es wurden bei der Diskussion die folgenden Voraussetzungen gemacht:

1. Jedes Silicium ist regulär tetraedrisch von 4 Sauerstoffpartikeln umgeben.
2. Alle Tetraeder sollen gleichgroß sein.
3. Verschiedene Sauerstofftetraeder dürfen höchstens eine Sauerstoffpartikel gemeinsam haben.
4. Jede Sauerstoffpartikel soll höchstens zu zwei verschiedenen Tetraedern gehören.
5. Es soll keine Tetraederecken geben, die einen Abstand voneinander haben, welcher kleiner ist als eine Tetraederkante.

1) W. H. Taylor u. St. Náray-Szabó, The Structure of Apophyllite. Z. Krist. 77, 146. 1931.

2) J. S. Hey u. W. H. Taylor, The coordination number of aluminium in the aluminosilicates. Z. Krist. 80, 428. 1931.

3) Bereits von J. W. Gruner gefunden in Structures of some Silicates. Am. Min. 16, 437. 1931.

6. Die Anzahl der bindenden Ecken (Ecken, welche mehreren Tetraedern zugehören) und der freien Ecken (Ecken, welche nur einem Tetraeder zugehören) sei für alle Tetraeder gleich.

Die folgende Zusammenstellung macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit, das heißt, es soll nicht gesagt sein, daß die zusammengestellten Beispiele in irgendeiner Beziehung einzig mögliche seien, vielmehr kam es bei dieser Untersuchung lediglich darauf an, mit welchen Verknüpfungsmöglichkeiten bezüglich der Dimensionszahl man bei verschiedenen Werten des Verhältnisses $Si:O$ zu rechnen hat.

I. $Si:O = 1:4$.

Es sind offenbar nur Tetraeder SiO_4 , also Gebilde von nulldimensional unendlicher Ausdehnung möglich (siehe Fig. 2). Wird das Verhältnis

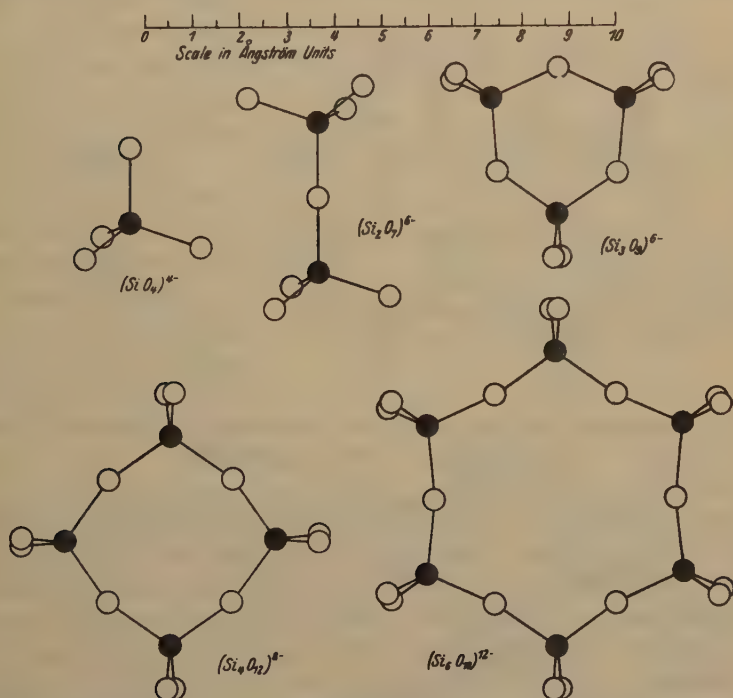


Fig. 2. Verknüpfung von SiO_4 -Tetraedern nach W. L. Bragg, Z. Krist. 74, 269. 1930.

$Si:O$ größer, so ist, sofern es kleiner als $\frac{1}{3}$ bleibt, ebenfalls nur ein Gebilde von nulldimensional unendlicher Ausdehnung möglich, z. B. Si_2O_7 (siehe Fig. 2). Andere Verknüpfungen würden unserer Voraussetzung 6 widersprechen.

II. $Si:O = 1:3$.

Bei diesem Verhältnis sind bereits eindimensional unendliche Gebilde möglich. Da jedes Tetraeder zwei freie Ecken und nur zwei bindende Ecken haben kann, sind höchstens eindimensional unendliche Gebilde möglich (siehe Fig. 3). Wichtig ist aber weiterhin der Umstand, daß auch noch nulldimensional unendliche Gebilde existieren können, wenn sich nämlich die eindimensional unendlichen Ketten bereits im

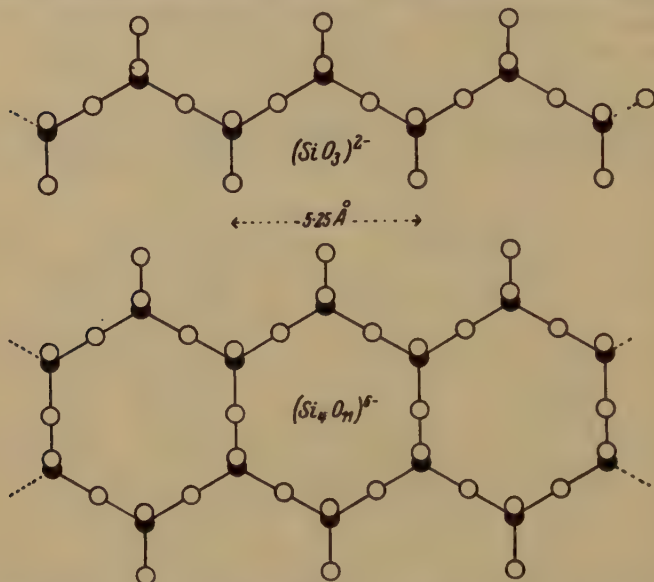


Fig. 3. Verknüpfung von SiO_4 -Tetraedern zu Ketten (bzw. Bändern). Nach W. L. Bragg, Z. Krist. 74, 270. 1930.

Endlichen zu Ringen schließen. Es resultieren der Benitoit-, Analzim- und Beryll-Ring (Si_3O_9 , Si_4O_{12} und Si_6O_{18}) (siehe Fig. 2). Die $(SiO_3)_n$ -Ketten sind bekanntlich von Warren im Diopsid entdeckt worden. Wird das Verhältnis $Si:O$ noch größer, so hat das entsprechend unserer Voraussetzung 6 zur Folge, daß jedes Tetraeder 3 bindende und eine freie Ecke enthält. Das Verhältnis $Si:O$ wird zu $2:5$. Die Verknüpfungsmöglichkeiten werden unter III behandelt werden. Hier soll nur noch kurz der Fall diskutiert werden, daß $\frac{1}{3} < \frac{Si}{O} < \frac{2}{5}$. Es kann dann unsere Voraussetzung 6 nicht gelten, wovon man sich auch ohne weiteres durch Betrachten von Fig. 3 überzeugen kann. Durch Zusammenfügen von zwei SiO_3 -Ketten ist eine Si_4O_{11} -Kette (Amphibolkette) erzeugt, in welcher

es Tetraeder sowohl mit drei wie mit zwei bindenden Ecken gibt. Das Gebilde bleibt ein eindimensional unendliches. Es sei jedoch der Vollständigkeit halber darauf hingewiesen, daß es bei jedem Verhältnis $\frac{1}{3} < \frac{Si}{O} < \frac{2}{5}$ geometrisch möglich ist, zweidimensional und dreidimensional unendliche Gebilde zu konstruieren, die aber physikalisch bezüglich Realisierbarkeit um so unwahrscheinlicher erscheinen, je mehr sich das Verhältnis $\frac{Si}{O}$ dem Wert $\frac{1}{3}$ nähert.

III. $Si:O = 2:5$.

Jedes Tetraeder muß 3 bindende Ecken und eine freie Ecke haben. Berücksichtigt man zunächst erst einmal die eine freie Ecke nicht, so läßt sich das Problem der Verknüpfungsmöglichkeit von Tetraedern zurückführen auf das Problem der Verknüpfungsmöglichkeit von gleichseitigen Dreiecken. Hat man eine derartige Verknüpfung von gleichseitigen Dreiecken, so braucht lediglich jedes Dreieck durch Hinzufügen der einen freien Ecke zu einem Tetraeder ergänzt zu werden unter Berücksichtigung unserer Voraussetzung 5, um uns die gesuchte Tetraederverknüpfung zu liefern. Die einfachste Verknüpfung gleichseitiger Dreiecke scheint nun die zweidimensionale unendliche zu sein, wie sie in Fig. 4 dargestellt ist. (Sie ist schon oft an anderen Stellen gezeichnet worden.) Man braucht sich nun nur jedes der Dreiecke durch Hinzufügen einer freien Ecke zu einem

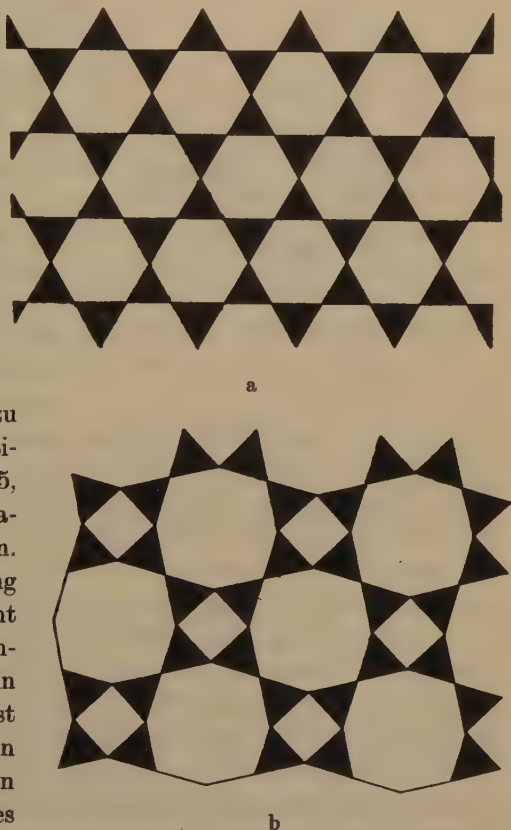


Fig. 4. Schemata von Dreiecksverknüpfungen bzw. Si_2O_5 -Netzen.

Tetraeder ergänzt zu denken, um zwei mögliche Si_2O_5 -Anordnungen von zweidimensional unendlicher Ausdehnung zu erhalten. Es sind die bekannten Si_2O_5 -Netze, welche nach Pauling, Taylor und Náráy-Szabó der Glimmer und Apophyllitstruktur zugrundeliegen sollen.

Es soll jetzt die Frage untersucht werden, ob es auch dreidimensional unendliche Si_2O_5 -Verknüpfungen gibt. Daß es derartige gibt, wurde schon oben behauptet. Weiter unten werden die vollständigen Koordinaten und die Beschreibung einer solchen Anordnung gegeben. Hier möge jetzt der Weg beschrieben werden, wie man eine derartige Anordnung ableiten kann. Man kann wieder derart vorgehen, daß man eine räumliche Verknüpfung von gleichseitigen Dreiecken aufsucht, sodann jedes dieser Dreiecke durch Hinzufügung einer freien Ecke zu einem Tetraeder ergänzt.

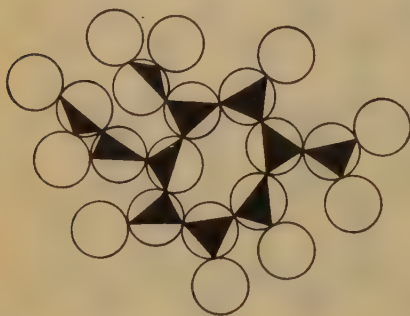


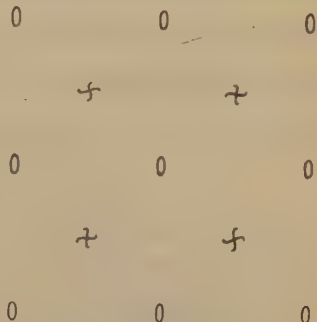
Fig. 5. Vgl. den Text.

Es erhebt sich zunächst die Frage, gibt es überhaupt eine räumliche Verknüpfung von Dreiecken, derart, daß in jedem Eckpunkt 2 und nur 2 Dreiecke zusammenstoßen. Um die Existenz derartiger Verknüpfungen zu beweisen, nehmen wir zunächst einmal an, es gebe dreidimensional unendliche Kugelpackungen mit der Koordinationszahl 3 (daß es derartige Kugelpackungen gibt, wird weiter unten bewiesen werden). Einen Aus-

schnitt einer derartigen beliebigen Kugelpackung zeigt Fig. 5. Da jede Kugel die Koordinationszahl 3 haben soll, hat sie also 3 Berührungspunkte. Wir spannen nun in jeder Kugel zwischen den ihr zukommenden 3 Berührungspunkten ein Dreieck auf wie in Fig. 5 angedeutet. In jedem Berührungspunkt treffen sich demnach 2 und nur 2 Dreiecke. Falls also die Existenz von dreidimensional unendlichen Kugelpackungen bewiesen werden kann, folgt daraus ohne weiteres auch die Existenz unserer gesuchten dreidimensional unendlichen Dreiecksverknüpfung. Die Existenz dreidimensional unendlicher Kugelpackungen kann am einfachsten nachgewiesen werden, wenn man für die Kugeln gleiche Größe und Gleichwertigkeit voraussetzt, d. h. jede Kugel soll gleich umgeben sein wie jede andere Kugel. Wenn man nämlich dann für eine Kugel die Koordinationszahl 3 nachgewiesen hat, so müssen alle Kugeln die Koordinationszahl 3 haben. Im allgemeinen versteht man ja auch unter Kugelpackung

eine Packung von gleichen und gleichwertigen Kugeln. Von P. Niggli¹⁾ ist durch Einführung des Symmetriebereichbegriffes²⁾ die prinzipielle Möglichkeit gegeben, sämtliche Kugelpackungen systematisch abzuleiten³⁾. Suchen wir nunmehr Kugelpackungen mit der Koordinations-

zahl 3, so kann man etwa folgende Überlegung anstellen. Im Symmetriebereich um eine Digyre gibt es einen zu einem Ausgangspunkt nächsten gleichwertigen Punkt, im Symmetriebereich um eine vierzählige Schraubenachse gibt es zwei nächste gleichwertige Punkte, folglich findet man zu einem Punkte auf der Grenzfläche zwischen beiden Symmetriebereichen drei nächste gleichwertige Punkte. Jeder dieser drei gleichwertigen Punkte hat nun natürlich ebenfalls drei nächste gleichwertige Punkte. Ersetzt man daher den ganzen Komplex



0 - Zweizählige Drehungsachsen
+ - Vierzählige Schraubenachsen

Fig. 6. Symmetrieelemente von C_4^6 .

dieser Punkte durch Kugeln, deren Größe man gerade so bemißt, daß sie sich berühren, so resultiert eine Kugelpackung mit der Koordinationszahl 3. Das Raumsystem C_4^6 hat als Symmetrieelemente, wie Fig. 6 zeigt, Digyren und vierzählige Schraubenachsen. Die Grenzfläche zwischen dem Symmetriebereich der Digyre 0,0 und der vierzähligen Schraubenachse $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ wird gegeben durch die Gleichung

$$\left(x + \frac{1}{4}\right)^2 + \left(y + \frac{1}{4}\right)^2 = \frac{1}{32}(c^2 + 8).$$

Diese Grenzfläche ist reell, d. h. sie wird nicht durch andere Grenzflächen verdrängt, wie man leicht ausrechnen und durch Konstruktion verifizieren kann, wenn

$$\frac{2}{7}(\sqrt{15} - 2\sqrt{2}) = 0,297 \leq \frac{c}{a} \leq 2\sqrt{2} = 2,83.$$

1) P. Niggli, Die topologische Strukturanalyse I. Z. Krist. **65**, 392. 1927.

2) »Es sollen innerhalb des Symmetriebereiches die in bezug auf das Symmetrieelement gleichwertigen Punkte voneinander kleinere Abstände haben als von allen übrigen gleichwertigen Punkten.«

3) Vgl. dazu die unter 1) genannte Arbeit von P. Niggli sowie die Bemerkungen des Verf. in »Die Bauzusammenhänge innerhalb der Kristallstrukturen«. Z. Krist. **73**, 252ff. 1930.

Das bedeutet, solange $\frac{c}{a}$ in den obigen Grenzen bleibt, sind Kugelpackungen mit der Koordinationszahl 3 und einer Gesamtsymmetrie C_4^6 möglich. Folglich sind auch die oben gesuchten Dreieckverknüpfungen möglich. Die nächste Frage, die nunmehr geklärt werden muß, ist diese: Gibt es ein Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ derart, daß die Dreiecksverknüpfung aus zusammenhängenden gleichseitigen Dreiecken besteht, denn nur

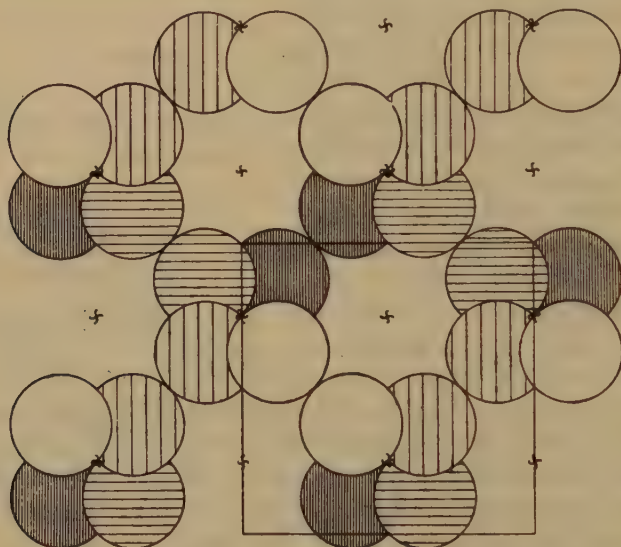


Fig. 7. Kugelpackung mit der Koordinationszahl 3. Die Berührungspunkte einer Kugel bilden jeweils ein gleichseitiges Dreieck. Über Einzelheiten vgl. den Text. Die Figur ist eine Projektion der Kugeln auf die Ebene (001). Die stark schraffierten Kugeln liegen in der Höhe $\frac{1}{2}$, die mittelstark schraffierten in $\frac{3}{8}$, die schwach schraffierten in $\frac{5}{8}$ und die nicht schraffierten in $\frac{7}{8}$.

solche lassen sich ja durch Hinzutreten einer freien Ecke zu regulären Tetraedern ergänzen. Eine elementare analytisch geometrische Rechnung zeigt, daß die Dreiecke beim Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1$ gleichseitig werden können. Fig. 7 zeigt die gefundene Kugelpackung mit der Koordinationszahl 3 (symbolisch: $3P$). Die Berührungspunkte dieser $3P$ sind nunmehr die bindenden Ecken unserer gesuchten, aus gleichseitigen Dreiecken bestehenden Dreiecksverknüpfung. Die Koordinaten dieser Berührungspunkte bzw. der bindenden Ecken berechnen sich zu folgenden Werten:

$$\begin{array}{l}
\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4} \mid \frac{1}{8}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \mid \frac{5}{8}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \mid \frac{3}{8}, 0, \frac{3}{4} \\
\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0 \mid \frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \frac{1}{2} \mid \frac{3}{4}, \frac{5}{8}, \frac{1}{2} \mid \frac{3}{4}, \frac{3}{8}, 0 \\
0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8} \mid \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8} \mid \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{5}{8} \mid 0, \frac{3}{4}, \frac{3}{8}
\end{array}$$

Die Existenz dieser Dreiecksverknüpfung bei dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1$ legt die Vermutung nahe, daß aus der tetragonalen Symmetrie C_4^6 eine kubische Symmetrie geworden ist. Das ist auch tatsächlich der Fall. Die 12 Koordinatentripel unserer bindenden Ecken stimmen überein mit der in O^8 möglichen Punktlage $12s^1$).

Faßt man das Resultat zusammen, so ergibt sich: Es existiert eine dreidimensional unendliche Verknüpfung von gleichgroßen gleichseitigen Dreiecken derart, daß in jedem Eckpunkt eines jeden Dreieckes zwei und nur zwei der Dreiecke zusammenstoßen. Die bindenden Punkte sind gleichwertig und bilden die Punktlage $12s$ im kubischen Raumsystem O^8 , die Symmetriebedingung der Punktlage ist V .

(Da jeder Punkt dieser Punktlage $12s$ bindender Punkt zweier gleichseitiger Dreiecke ist, hat er vier nächste Nachbarn. Ersetzt man also diese Punkte durch sich berührende Kugeln [in dem uns interessierenden Beispiel der Si_2O_5 -Zusammenhänge durch Sauerstoffteilchen], so resultiert eine kubische Kugelpackung mit der Koordinationszahl 4, welche die mathematisch bemerkenswerte Eigenschaft hat, daß ihre Raumerfüllung, d. h. das Verhältnis des von den Kugeln eingenommenen Raumes zum Gesamtraum, geringer ist als die Raumerfüllung der Diamantkugelpackung. Über die speziellen Eigenschaften dieser sowie einer noch dünneren Kugelpackung soll gemeinsam mit H. Heesch eine Veröffentlichung erfolgen.)

Nähere Betrachtung unserer Dreiecksverknüpfung zeigt, daß die Dreiecke senkrecht stehen auf den trigonalen Achsen von O^8 . Ergänzen wir nun die Dreiecke zu Tetraedern, so würde die Symmetrie von O^8 eine doppelseitige Ergänzung zu Tetraedern (bzw. zu trigonalen Bipyramiden) verlangen. Eine einseitige Ergänzung zu Tetraedern ist mit Symmetrieverminderung verbunden und führt auf die Raumgruppe T^5 .

Die bindenden Ecken der dreidimensional unendlichen Tetraederverknüpfung haben dann die Punktlage $12c^2$), welche mit $u = \frac{1}{3}$ in die obige Punktlage übergeht. Symmetriebedingung ist gleich C_2 .

1) R. W. G. Wyckoff, The analytical expression etc. 2. Aufl. (1934), Washington.

2) Nach R. W. G. Wyckoff.

$$\begin{aligned}
 &u, 0, \frac{1}{4} \mid \bar{u}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \mid u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \mid \frac{1}{2} - u, 0, \frac{3}{4} \\
 &\frac{1}{4}, u, 0 \mid \frac{1}{4}, \bar{u}, \frac{1}{2} \mid \frac{3}{4}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \mid \frac{3}{4}, \frac{1}{2} - u, 0 \\
 &0, \frac{1}{4}, u \mid \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{u} \mid \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, u + \frac{1}{2} \mid 0, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} - u.
 \end{aligned}$$

Die freien Ecken der Tetraeder bilden eine 8zählige Punktlage auf den Triglyren, Symmetriebedingung daher C_3 . Es ist die Punktlage 8b.

Es resultieren reguläre Tetraeder, wenn $u = \frac{3 + 2\sqrt{3}}{24} = 0,268$.

$$\begin{aligned}
 &u, u, u \mid \frac{1}{2} - u, u, \bar{u} \mid u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2} \mid \bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u \\
 &u, \bar{u}, \frac{1}{2} - u \mid \bar{u}, \frac{1}{2} - u, u \mid u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u} \mid \frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2}
 \end{aligned}$$

Die in der Tetraedermite liegenden Si -Atome haben die gleiche Punktlage 8b mit einem geringeren Wert für u .

Somit kann die oben gestellte Frage nach der Existenz von dreidimensional unendlichen Si_2O_5 -Verknüpfungen positiv beantwortet werden. Es gibt mindestens eine dreidimensional unendliche Verknüpfung von SiO_4 -Tetraedern, in welcher alle Tetraeder gleichwertig sind, die Symmetrie ist kubisch, das Verhältnis $Si:O$ ist gleich 2:5.

Jetzt sei nur noch kurz erwähnt, daß es sich natürlich immer geometrisch erreichen läßt, durch Zusammenbiegen von Netzen zu Zylindern aus zweidimensional unendlichen Bauzusammenhängen eindimensional unendliche herzustellen. Diese wiederum können durch Zusammenschluß

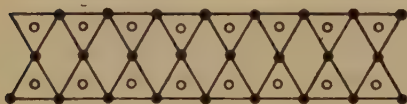


Fig. 8a.

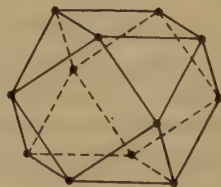


Fig. 8b.

Fig. 8a. Schema einer Si_2O_5 -Kette. Die bindenden Ecken (gefüllte Kreise) liegen in der Zeichenebene, die freien Ecken (leere Kreise) oberhalb oder unterhalb.

Fig. 8b. Schema einer Si_2O_5 -Insel. Es sind nur die bindenden Ecken gezeichnet.

zu ringförmigen Gebilden in nulldimensionale Gruppen übergehen, so daß es also geometrisch möglich ist, Si_2O_5 -Gruppen-Ketten-Netz-Gitter zu konstruieren. Ein spezielles Beispiel einer Si_2O_5 -Kette ist im Sillimanit verwirklicht, wenn man sich das eine Si durch Al ersetzt denkt. Es wurde bereits oben darauf hingewiesen (vgl. Fig. 1). Eine weitere Si_2O_5 -Kette zeigt Fig. 8a. Sie läßt sich zu einem Ring zusammen-

schließen, der im speziellen Fall zu einem Kubooktaeder werden kann (Fig. 8b). Ergänzt man die gleichseitigen Dreiecke zu Tetraedern, so erhält man eine Si_2O_5 -Gruppe. Die kleinste Si_2O_5 -Gruppe erhält man wohl, wenn man 4 bisphenoidisch zueinanderliegende Dreiecke eines Oktaeders durch Hinzufügen von 4 freien Ecken zu Tetraedern ergänzt, man erhält eine Gruppe mit 4 Si und 10 O , also Si_4O_{10} .

IV. $Si:O = 1:2$.

Wird das Verhältnis $Si:O$ gleich $1:2$, und sollen unsere Voraussetzungen 4 und 6 (S. 4) gelten, so müssen sämtliche Tetraederecken bindende Ecken sein. Es resultieren dreidimensional unendliche Tetraederverknüpfungen der verschiedensten Typen. Der dreidimensionale Verband ist jedoch nicht eine notwendige Folge des Umstandes, daß alle Tetraederecken bindende Ecken sein müssen. Es lassen sich sowohl

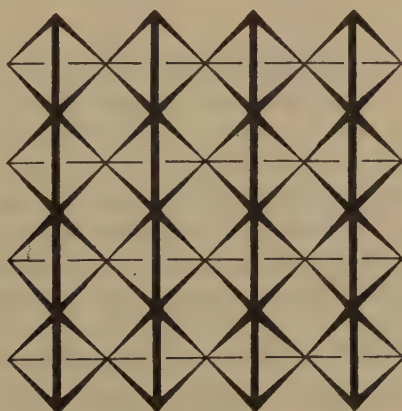


Fig. 9. Schema eines SiO_2 -Netzes. Verknüpfung von Tetraedern. Durch die wechselnde Linienstärke soll sich ein räumlicher Eindruck ergeben.

Netze konstruieren, wie Ketten. Eine Sorte von zweidimensional unendlichen SiO_2 -Netzen kann dadurch konstruiert werden, daß man die freien Ecken der Si_2O_5 -Netze (vgl. Fig. 4) alle auf einer Seite liegend denkt und das ganze Netz sodann an einer durch die freien Ecken gehenden Ebene spiegelt; dadurch werden alle freien Ecken ebenfalls zu bindenden Ecken und so resultiert ein SiO_2 -Netz. Ein anderer Typus von SiO_2 -Netzen ist in Fig. 9 dargestellt. Beide Netztypen sind bereits von P. Niggli und E. Brandenberger¹⁾ konstruiert worden.

1) P. Niggli u. E. Brandenberger, Stereochemie der Kristallverbindungen VI. Die Kristallverbindungen AB_2 . Geometrische Ableitung der zu erwartenden Strukturtypen. Z. Krist. 79, 412. 1931.

SiO_2 -Ketten (Schläuche) kann man dadurch erhalten, daß man Ringe Si_3O_9 oder Si_4O_{12} usw. (siehe Fig. 2) längs der auf der Ringebene senkrecht stehenden Richtung verknüpft derart, daß man die freien Ecken zu bindenden Ecken macht. Ein Zusammenschluß der SiO_2 -Ketten zu Ringen scheint jedoch nur unter Deformation der regulären Tetraeder möglich zu sein.

Folgende Tabelle faßt zusammen, welche Dimensionszahlen Tetraederverknüpfungen, die den auf S. 4 angegebenen Bedingungen genügen, haben können.

Tabelle I.

Beim Verhältnis

SiO_4	0
SiO_3	0, 1
Si_2O_5	0, 1, 2, 3
SiO_2	1, 2, 3

Zusammenfassung

Es wurde untersucht, wie hoch bezüglich unendlicher Ausdehnung die Dimensionszahl von tetraedrischen $Si-O$ -Bauverbänden sein kann. Das Problem wurde zurückgeführt auf die speziellen Bedingungen genügenden Verknüpfungsmöglichkeiten regulärer, gleichgroßer Tetraeder (s. S. 4). Das Resultat enthält vorstehende Tabelle. Außerdem wurde eine Kugelpackung mit der Koordinationszahl 4 gefunden, deren Raumerfüllung geringer ist als die Kugelpackung der Diamantstruktur.

Mineralogisches Institut der Universität Göttingen.

Eingegangen den 14. Dezember 1931.

Über fluorhaltige Sauerstoffverbindungen. II.

Von

H. Seifert in Berlin.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	15
I. Kristallchemische Verwandtschaftsbeziehungen verschiedener Typen echter Fluoroxyverbindungen untereinander	15
II. Folgerungen aus dem Bauprinzip der echten Fluoroxyverbindungen für den Aufbau komplizierter Verbindungstypen	18
III. Hydroxoverbindungen, saure und basische Salze	26
IV. Einige »falsche« Fluoroxyverbindungen	28
Schluß. Zusammenfassung	30

Einleitung.

Früher¹⁾ wurde das Prinzip der chemischen Konstitution und des Kristallbaus der »echten« Fluoroxyverbindungen entwickelt und begründet. Ferner wurde eine darauf aufgebaute Systematik einfacher Verbindungstypen, unterteilt nach der KZ des Zentralatoms der Komplexe, aufgestellt. Sie enthielt zugleich die Beweisführung für ein aus dem Konstitutionsprinzip gefolgertes charakteristisches Gesetz von Diagonalverwandtschaften gleichbasischer Säuren. In der vorliegenden Mitteilung sollen verschiedene Folgerungen aus dem grundlegenden Bauprinzip dargelegt werden.

I. Kristallchemische Verwandtschaftsbeziehungen verschiedener Typen echter Fluoroxyverbindungen untereinander.

Es sollen zunächst einige interessante kristallchemische Zusammenhänge besprochen werden, deren Begründung im wesentlichen in geometrischen Verhältnissen zu suchen ist, insofern für einen gegebenen Formeltypus mit großer Zahl von Gitterträgerionen, d. i. weitgehend dichter Kugelpackung derselben, die elektrische Neutralisation und Stabilisierung des Kristallbaus in wenigen Bautypen hochsymmetrischer

1) Diese Zeitschr. 81, 396. 1932; im folgenden als (I) bezeichnet.

Anordnung allein möglich erscheint¹⁾. Diese Zusammenhänge betreffen die Bautypen der verschiedenen Diagonalreihen unserer früheren Schemata in (I), des gleichen und verschiedener, untereinander; solche Querverbindungen im gleichen Schema mögen als Vertikal- bzw. Horizontalbeziehungen charakterisiert sein. Auf einige Fälle ist schon in der Literatur aufmerksam gemacht.

Gehen wir aus vom Yttrifluorit und der Mischkristallreihe $\text{CaF}_2\text{—YF}_3$. Die Strukturtypen CaF_2 und YF_3 haben sehr enge Beziehungen. Der zweite unterscheidet sich von dem ersten nur durch die »Füllung vakanter Gitterorte« mit den »überzähligen« F -Ionen (V. M. Goldschmidt)²⁾. Ein Analogon sehen wir nun beim Vergleich der kubischen Strukturen der Salze vom Typus $R_2\text{ZX}_6$ und $R_3\text{ZX}_6$, hier für die Kationen, worauf gleichfalls schon V. M. Goldschmidt aufmerksam machte²⁾. Im Typus $R_3\text{ZX}_6$ kommen für das dritte R pro Molekül in den Kantenmitten und im Zentrum des Elementarwürfels ($z = 4$) des »Antifluorits« $R_2\text{ZX}_6$ neue Kationen hinzu unter entsprechender Dehnung der Zelle. Die Gitterkonstanten der entsprechenden Ammoniumsälze von Al und Si legen die Wahrscheinlichkeit von Mischkristallbildung wohl nahe; vielleicht hatte schon L. Pauling³⁾ bei seinem Mißgeschick der Strukturbestimmung des Al -Salzes solche vor sich. Wir hätten dann in Verbindungen mit der KZ 6 für diese Zentralatome die gleiche »isomorphe« Vertretung wie in den komplizierteren Silikatstrukturen, nur daß hier der Ladungsausgleich erfolgte durch zusätzliche Kationen an gewissen leeren Örttern innerhalb der Gitterträgerpackung. Für solche Mischkristalle kann sich die Goldschmidt'sche Diagonalregel wieder bewähren, wenigstens solange wir im System nicht zu hochgeladenen Elementen hoher Ordnungszahl kommen. Von Interesse wäre in diesem Sinn die Herstellung von Mischkristallen von $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ und $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$.

Eine Diskussion über mögliche analoge Beziehungen der kubischen Strukturtypen $R_3\text{ZX}_6$ und $R_3\text{ZX}_7$ wird angesichts des noch ungesicherten einzigen Strukturvorschlags von Hassel-Mark zweckmäßig aufgeschoben (vgl. Kap. II c in (I)).

Unter dem gleichen Gesichtspunkt wird man aber fraglos zu verstehen haben, daß die Pentacidoaquoverbindungen vom Typus $R_2\text{ZX}_5(\text{H}_2\text{O})$ kristallmorphologisch dem Typus $R_3\text{ZX}_6$ so nahe verwandt erscheinen,

1) Wenn man von den stark polarisierenden Kationen des Cupro-Typus zunächst absieht.

2) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze VII.

3) L. Pauling, J. Am. chem. Soc. **46**, 2738. 1924.

daß man entweder die gleiche Struktur oder eine nur geringfügig deformierte Variante bei der röntgenographischen Untersuchung finden wird.

Es schien zu gelingen, auf prinzipiell gleiche Weise die rhombisch-pseudohexagonalen Typen R_2ZX_6 und $RZX_5(H_2O)$ aufeinander zu beziehen. Es folgen noch einmal kurz die Daten.

K_2ZrF_6	$a : b : c = 0,5717 : 1 : 0,6063$
$(NH_4)_2ZrF_6$	$a : b : c = 0,5739 : 1 : 0,6590,$
$KWO_2F_3(H_2O)$	$a : b : c = 0,5243 : 1 : 0,7349$
$(NH_4)WO_2F_3(H_2O)$	$a : b : c = 0,5224 : 1 : 0,7268.$

Der Grund wäre in entsprechenden systematischen Fehlstellen innerhalb der ungefähr erhalten gebliebenen Gitterträgerpackung gesehen, da auch ohne sie die elektrische Neutralisation erreicht ist.

Gewiß merkwürdig erscheinen dann zunächst die durch Daten wie die folgenden bewiesenen Beziehungen $(NH_4)_2MoO_3F_2$ ($a : b : c = 0,5746 : 1 : 0,6774$). Ob sich hierdurch die Deutungsmöglichkeit einer Struktur mit entsprechenden systematischen Fehlstellen, nun aber der Gitterträgerpackung selbst, zugleich als Möglichkeit für die Deutung der scheinbaren KZ 5 im Kristallbau, anbahnt, der ja die bereits früher vorgeschlagene Annahme komplizierterer ringförmiger, also mehrkerniger Bauelemente gegenübersteht, muß vorläufig völlig offen gelassen werden.

Ein bevorzugter kubisch-deformierter morphologischer Typus ist der hypokubische $\sim 0,8-0,9 : 1 : \sim 1$. Bei ABX_4 kennen wir ihn von Anhydrit usw. Aber man findet ihn auch in zahlreichen Typen komplexer Salze mit verschiedenen KZ des Zentralatoms, wie bereits der systematische Teil von (I) zeigte. Man sucht unwillkürlich nach Beziehungen der diesen allen zugrundeliegenden Strukturen.

Das Prinzip der systematischen Fehlstellen innerhalb dichter Packungen von $O^{--} + F^-$ scheint hier wieder den Weg zu weisen. In stufenweisem Aufbau, einmal durch Addition je eines Kations pro Molekül, dann durch Aufsteigen zu einer höheren KZ , d. h. Erhöhung der Gitterträgerzahl, kann man anscheinend ohne ernstliche Gefährdung eines Grundbauschemas, eben dieser so deformierten Packung, mit nur geringen Verschiebungen die ganze Reihe durchwandern, wie die folgenden Daten demonstrieren sollen (Tabelle I).

Die röntgenographische Strukturermittlung muß erst den Prüfstein abgeben für die Richtigkeit und Allgemeingültigkeit der hier durchge-

fürten Idee; sicherlich aber bilden Überlegungen solcher Art eine wertvolle Hilfe bei derartigen Untersuchungen. Versuche über Mischkristallbildung und damit zusammenhängende Erforschung kristallphysikalischer Eigenschaften werden wertvolle experimentelle Beiträge zur Lösung des Problems liefern können.

Auf dieser Grundlage würde jedenfalls auch ein leichtes Verständnis erwachsen für komplizierte Doppelsalze von Komplexverbindungen, wie sie im folgenden Abschnitt behandelt werden.

Tabelle I.
Hypokubischer Typus in der Ammoniumsalzreihe.

Chem. Formel	Morphologische Konstanten $a : b : c$
$(NH_4)_2MoOF_6$	0,8428 : 1 : 1,0200
$(NH_4)_2TaF_7$	0,902 : 1 : 1 ¹⁾
$(NH_4)_3MoO_2F_6$	0,8767 : 1 : 1,0904
$(NH_4)_3HfX_7$	— ²⁾
$(NH_4)_4SnF_8$	0,8988 : 1 : 1,0289 ³⁾

II. Folgerungen aus dem Bauprinzip der echten Fluoroxyverbindungen für den Aufbau komplizierter Verbindungstypen.

Eine weit verbreitete Erscheinung im Kristallbau von Doppelsalzen scheint zu sein, daß sie aufgebaut sind aus abwechselnden Schichten molekularer Dimensionen der Komponenten. Besonders instruktiv ist das zuerst an der Humit-Chondrodit-Gruppe dargelegt worden⁴⁾, wobei sich dann durch eine verschiedene relative Dicke der Einzelkomponentenschichten ein verschiedenartiges Verhältnis der Komponenten pro Zelle bzw. pro Molekül der Summenformel ergibt, wie es praktisch auch sonst oft beobachtet wird. Wir meinen, daß dieses Prinzip des strukturellen Aufbaues auch die Konstitution zahlreicher Fluorodoppelsalze und bestimmter bei ihnen vorhandener Verhältniszahlen sowie die mancher bisher nicht formulierbarer Fluoroxyverbindungen verstehen läßt.

1) tetragonal, von mir transformiert.

2) Hier setzt eine pseudosymmetrische monokline Variante ein; vgl. den Gang in der Reihe

$$K_2NbF_7 \quad a : b : c = 0,6682 : 1 : 0,4699$$

$$K_3Nb(OH)F_7 \quad a : b : c = 0,6279 : 1 : 0,4900, \quad \beta = 93^\circ 14'$$

3) Vgl. Kap. IIe in (I); einzige rhombische Verbindung dieses Typus!

4) W. H. Taylor u. J. West, Z. Krist. 70, 461. 1929.

Als erstes Beispiel bringen wir ein Alkali-Zirkonfluorid, vom allgemeineren Typus $R_5^I Z_2 X_{13}^{w'}$ (mit $w = \frac{13w' - 5}{2}$), $Na_5Zr_2F_{13} = 5 NaF \cdot 2 ZrF_4$, dessen Kristallstruktur wir uns schichtartig aufgebaut denken

aus den Komponenten Na_2ZrF_6 und NaF als $\begin{cases} Na_2ZrF_6 \\ NaF; \text{ nach Marignac}^1) \\ Na_2ZrF_6 \end{cases}$

kristallisiert dieses Salz monoklin-prismatisch mit $a:b:c = 2,408:1:1,516$, $\beta = 97^\circ 3'$. Bemerkenswert ist, daß es nach Habitus und Art der auftretenden Wachstumsflächen ein gewisses pseudohexagonales Verhalten zeigt, dem durch geeignete Transformation auch ungefähr Rechnung getragen werden kann, wodurch kristallchemische Beziehungen zu den pseudohexagonalen, rhombischen Typen R_2ZX_8 nahegelegt werden²⁾.

Denselben Formeltypus finden wir bei einigen komplizierter zusammengesetzten Uransalzen.

$K_5U_2O_4F_9$ ist nach H. Baker³⁾ triklin, bezeichnenderweise in etwas pseudohexagonalen Tafeln nach (010) mit komplizierten, mimetischen Zwillingungsverwachsungen, mit $a:b:c = 0,6222:1:0,568$, $\alpha = 72^\circ 38'$, $\beta = 116^\circ 23'$, $\gamma = 111^\circ 57'$; sinngemäß ist es offensichtlich richtig zu

deuten als $\begin{cases} K_2UO_2F_4 \\ KF \\ K_2UO_2F_4 \end{cases}$. Als Wassereinlagerungsverbindung des vorgenannten

erscheint das gleichfalls von H. Baker³⁾ analysierte und kristallo-

graphisch beschriebene Salz $K_3U_2O_4F_7 \cdot 2 H_2O = \begin{cases} K[UO_2F_3(H_2O)] \\ KF \\ K[UO_2F_3(H_2O)] \end{cases}$, mono-

klin prismatisch, ähnlich pseudohexagonal, in dicken Tafeln nach (010) mit $a:b:c = 0,948:1:0,978$, $\beta = 114^\circ 0'$ und $(100):(101) = 31^\circ 50'$, $(100):(10\bar{1}) = 64^\circ 13'$. So sind alle bekannt gemachten, noch so komplizierten Uransalze befriedigend konstitutionell aufgeklärt.

Einleuchtend erscheint die Auffassung, daß bei allen diesen Salzen die singuläre pseudohexagonale Ebene als diejenige strukturell ausge-

1) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 16, 19.

2) Erklärlich wird durch solche Zusammenhänge die von H. L. Wells und H. W. Foote (Z. anorg. Ch. 10, 434. 1895) gehegte, offenbar unrichtige Vermutung, Marignac hätte nicht das von ihm angegebene komplizierte Doppelsalz, sondern nur das gewöhnliche Salz Na_2ZrF_6 vor sich gehabt, etwas verunreinigt durch eine Beimengung, etwa ein einfacheres Doppelsalz vom Verhältnis 1:3.

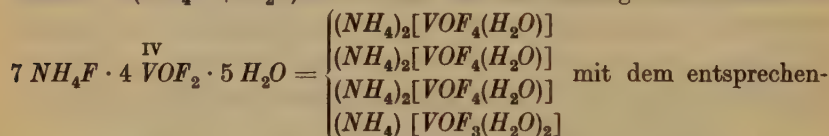
3) H. Baker, J. chem. Soc. London 35, 760. 1879; Lieb. Ann. 202, 229. 1880.

zeichnete fungiert, nach der die gegenseitige Verkettung der molekularen Schichtenpakete der einzelnen Komponenten erfolgt.

Insbesondere vom Vanadium sind zahlreiche Komplexsalze mit einem recht komplizierten Verhältnis der Komponenten angegeben worden. Man hat für solche ungewöhnliche Verhältniszahlen oft Unvollkommenheit der analytischen Methoden und daraus resultierende Fehlerberechnungen verantwortlich machen wollen. Es fragt sich, ob der analytisch ungefähr richtige Tatbestand nicht nur unvollkommen gedeutet werden konnte. Ein Beispiel: E. Petersen¹⁾ nennt ein Salz $V_2F_6 \cdot 5 NaF \cdot H_2O$, dessen »Oxydationsstufe sich bis 170° C nicht merklich änderte«. U. E. handelt es sich um ein ganz einfaches Doppelsalz nach Art und

Bautypus der bisher diskutierten $5 NaF \cdot V_2F_6 \cdot H_2O = \begin{Bmatrix} Na_2[VF_5(H_2O)] \\ Na_3[VF_6] \end{Bmatrix}$

Selbst ein mit recht befriedigenden Analysendaten versehenes Produkt wie das von der folgenden komplizierten Zusammensetzung, bezeichnenderweise wieder in blauen »Lamellen«²⁾, zeigt noch wieder das Verhältnis $V : (NH_4F + H_2O) = 4 : 3$ und läßt sich analog leicht deuten als



den schichtenartigen Aufbau der Struktur. — Vielleicht ist in der Angabe »8 NaF · 3 VOF₂ · 2 H₂O«³⁾ mit ziemlich guten Analysendaten ein Hinweis auf Mischkristalle zu sehen.

Mit diesen letzten Beispielen haben wir prinzipiell einen neuen Schritt getan. Der Unterschied gegenüber den früheren liegt scheinbar nur darin, daß die Komponenten, aus denen die Gesamtstruktur schichtenartig aufgebaut vorgestellt wurde, einander außerordentlich ähnlich im Aufbau sind, u. U. so ähnlich, daß sie die gleiche Struktur bzw. nur Varianten eines und desselben Typus darstellen. Wir haben solche Vergleiche früher ziehen können. Damit haben wir aber in solchen Fällen ein Bindeglied hergestellt zwischen dem Baumotiv der Humit-Chondroditserie und dem der sog. Polyrutile⁴⁾ und sie in nahe Analogie gebracht z. B. zu den Strukturen der Parisitgruppe, wie sie gerade I. Oftedal⁵⁾ mit großer Annäherung an die wahren Verhältnisse, noch etwas idealisiert, auf Grund röntgenographischer Studien hat ent-

1) E. Petersen, J. prakt. Ch. (2) 40, 57. 1889.

2) E. Petersen, l. c. 197.

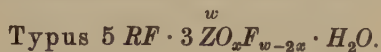
3) E. Petersen, l. c. 200.

4) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze 6. 1926.

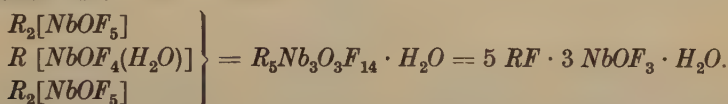
5) I. Oftedal, Z. Krist. 79, 437. 1931.

wickeln können. Das gleiche werden wir im Folgenden fast noch idealer wiederum antreffen.

Von einigen schweren Elementen sind Alkalifluoroxyverbindungen beschrieben, die sich durch ein auffälliges Verhältnis der Komponenten, als Oxyfluorid und Fluorid gerechnet, auszeichnen und sich zunächst einem Schema nicht einzupassen scheinen, vom

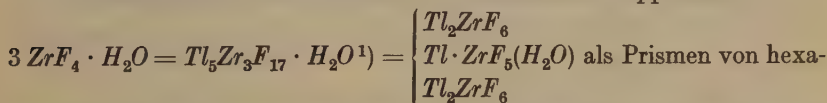


Z kann sein Zr , Nb , Mo , vielleicht auch U . An diesen Salzen fällt auf, daß das Verhältnis der Atome Z zu Molekülen $(RF + H_2O)$ ein konstantes ist, und zwar $3 : 6 = 1 : 2$. Erinnert man sich der Häufigkeit von Pentacidoaquosalzen unter unseren Fluoroxyverbindungen, so liegt wiederum die folgende Deutung nahe, wie sie der Einfachheit halber für $Z = Nb$ formuliert ist:



Für diese Salze hätte man also zum Vergleich mit dem einfachen Typus $R_2ZO_xF_{6-x}$ eine mehr-(3-)fache Zelle desselben anzunehmen nach Art der Polyritile oder der komplizierteren Glieder der Parisitgruppe. Es fragt sich, ob die bisher bekannten morphologischen Daten dafür sprechen. Die Zusammensetzung der z. B. von Nb zuerst von Marignac beschriebenen Salze scheint später sichergestellt; das Vorkommen bei verschiedenen Elementen spricht auch stark für die reale Existenz des Typus.

Bezeichnenderweise werden nun die Kristalle des Doppelsalzes $5 TlF \cdot$



gonalem Umriß angegeben, die u. d. M. nach Art von Aragonit verzwillingt erscheinen sollen. Fraglos bestehen also die engsten Beziehungen zu dem rhombisch-pseudohexagonalen Strukturtypus R_2ZX_6 und dessen Variante $RZX_5(H_2O)$.

Es folgen in der Reihe $K_5Nb_3O_3F_{14} \cdot H_2O^2)$ in mimetischen Verwachsungen pseudohexagonaler monokliner Individuen, angenähert bestimmt, leider ohne optische Untersuchung; $a : b : c = 0,596 : 1 : 1,0400$, $\beta = 104^\circ 28'$; $(NH_4)_5Nb_3O_3F_{14} \cdot H_2O^2)$ in anscheinend wirklich hexagonalen, optisch einachsigen Kristallen; $a : c = 1 : 0,4575$;

1) H. L. Wells u. H. W. Foote, Am. J. Sci. (4) 3, 466. 1897.

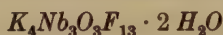
2) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 252. C. W. Balke und E. F. Smith, J. Am. chem. Soc. 30, 1637. 1908.

$\left. \begin{matrix} K_5Mo_3O_3F_{14} \cdot H_2O^{(1)} \\ (NH_4)_5Mo_3O_3F_{14} \cdot H_2O^{(1)} \end{matrix} \right\}$ in dünnen himmelblauen (also $\overset{V}{Mo}$ enthaltenden), anscheinend hexagonalen Prismen. $(NH_4)_5Mo_3O_6F_{11} \cdot H_2O$ von F. Mauro²⁾ dargestellt, nach E. Scacchi³⁾ in gleichfalls (? pseudo)hexagonalen Kristallen ohne deutliche Endigung (es wird für den Prismenwinkel angegeben ein Intervall von $59^\circ 27'$ bis $60^\circ 20'$). Zum Vergleich geben wir noch einmal die morphologischen Konstanten für die einfachen hypokubischen Salze, zu denen in der Tat deutliche Beziehungen bestehen:

$$(NH_4)_2[NbOF_5] \quad a:b:c = 0,8368:1:1,0058,$$

$$(NH_4)_2[MoO_2F_4] \quad a:b:c = 0,8414:1:1,0164.$$

Bei Einführung eines zweiten Wassermoleküls pro gleiche Zelle wird die Symmetrie anscheinend weiter erniedrigt. Die gleiche Erscheinung konnten wir schon früher beobachten. Jedenfalls wird die Verbindung



in komplizierten Verwachsungen nicht näher meßbarer, trikliner Individuen beschrieben, angeblich wesentlich in pseudokubischen Prismen $\{110\} \cdot \{1\bar{1}0\} \cdot \{001\}$ (Winkel zwischen 87° und 93°)⁴⁾. Pseudokubisch kann man auch die obigen Salze auffassen.

Ob es, wie man erwarten kann, Mischkristalle gibt und einige andersartige, unsichere Angaben über gewonnene Kristallisationsprodukte mit anderen Verhältnissen der Komponenten hierauf beruhen, müssen spätere Untersuchungen lehren.

Einen verbreiteten Typus von Fluoroxyverbindungen mit dem Verhältnis $n_{Kat}:n_{ZA} = 3:2$ liefern die Alkalien, insbesondere bei Vanadium, meist von E. Petersen chemisch, nur ungenügend kristallographisch untersucht, und zwar

1. die sog. »lamellenförmigen« Fluoroxovanadate $3 \overset{I}{R}F \cdot 2 \overset{I}{VO}_2F = R_3V_2O_4F_5$; $R = K^{(5)}, NH_4^{(6)}, Tl^{(7)}$;
2. diejenigen vom Typus $3 \overset{I}{R}F \cdot 2 \overset{I}{VOF}_3$; $R = K^{(6)}$ (und $+ 1 HF^{(5)}$), $NH_4(+ 1 H_2O)^{(6)}$;

1) F. Mauro, Gazz. chim. Ital. 19, 179. 1889. Atti Linc. (4) 5, 398. 1888. In R. Abeggs Handbuch d. anorg. Chem. 4 I, 2, 535, fälschlich ohne H_2O .

2) F. Mauro, ibid. 20, 109. 1890.

3) E. Scacchi, Atti Linc. (4) 5, 250. 1889.

4) Ch. de Marignac, l. c. C. W. Balke und E. F. Smith, l. c.

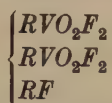
5) E. Petersen, l. c. 271.

6) A. Piccini und Giorgis, Gazz. chem. Ital. 22 I, 68. 1892.

7) F. Ephraim und L. Heymann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 4461. 1909.

während andere seltene, z. T. unsichere Typen unerwähnt bleiben mögen. Mangels kristallographischer Daten läßt sich hier keine sichere Angabe über das mutmaßliche Bauprinzip der Strukturen fällen. Denn es muß an diesen Beispielen darauf aufmerksam gemacht werden, daß neben der Auffassung doppelsalzartigen Schichtenbaues zweier Komponenten theoretisch eine andere Möglichkeit besteht, deren Wahrscheinlichkeit, wie wir sogleich sehen werden, in manchen Fällen sogar größer erscheint. Es ist dies die eines homogenen Aufbaues aus nur komplizierteren Bauelementen, nämlich mehrkerniger, isolierter, u. U. verkoppelter Anionkomplexe.

So kann der erste Typus aufgefaßt werden als



Es ist dies wieder deshalb von besonderem Interesse, als hier die *KZ* 4 (bei *O* neben *F*) bei Elementen *Z* auftritt, somit in komplizierteren Strukturen offenbar stabilisiert erscheint, nicht anders, wie in isodimorphen Reihen mit Mischungslücke eine instabile Kristallart durch Einbau in einer zweiten stabilen mit substituiertem Kation bzw. Anion auftreten kann. — Die Formulierung als $R_3 \left[O_2 F \overset{V}{\underset{F}{\underset{F}{\underset{F}{\text{V}}}}} F O_2 \right]$, d. h. mit mehrkernigem Anion derart, daß zwei Gitterträger-»Oktaeder« durch drei gemeinsame Ionen gekoppelt sind, erscheint wegen dieser Art der Koppelung sehr gezwungen.

Der zweite Typus läßt sich zunächst als Doppelsalz wie folgt formulieren: $R_2[VOF_5] \cdot R[VOF_4]$, doch kann man auch zweikernige Anionkomplexe annehmen, in denen zwei »Oktaeder« des Gitterträgers eine Ecke gemeinsam haben, in ebener Darstellung wie folgt: $R_3[OF_4V-F-VF_4O]$. Vielleicht läßt die erste Formulierung die Hydratbildung (H_2O, HF) besser verstehen, denn $R_2[VOF_5] \cdot R[VOF_4(H_2O)] = R_3V_2O_2F_9 \cdot H_2O(HF)$.

Interessant wäre es wiederum, den Beziehungen des vorgenannten Salztypus im Sinne unserer Diagonalreihen zu Doppelsalzen des einwertigen Thalliums mit Elementen *Z* nachzugehen, die man nach den Untersuchungen von F. Ephraim und P. Barteczko¹⁾ anscheinend allein in diesem Verhältnis der Komponenten darstellen kann: $3 TlF \cdot$

1) F. Ephraim und P. Barteczko, Z. anorg. Ch. **61**, 238. 1909.

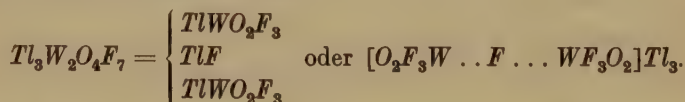
$2 \overset{\text{III}}{Z}F_3 = Tl_3 \overset{\text{III}}{Z}_2 F_9$; $Z = Al, Fe, Cr$. Wir wollen im Sinne der bisherigen Darlegungen den Kristallbau dieser Salze ebenfalls als molekularen Schichtenbau deuten und daher symbolisch schreiben:



womit ein weiteres Beispiel für die Stabilisierung der $KZ 4$ in einem komplizierteren Gitterbau gegeben wäre für ein Zentralatom, bei dem sie selten oder gar nicht im einfachen Typus beobachtet wird. Kristallographische Angaben existieren hier nicht.

Es ist darauf aufmerksam zu machen, daß auch für einige der weiter oben behandelten Verbindungen, z. B. die des Urans, eine Konstitutionsdeutung unter der Annahme mehrkerniger Komplexe möglich ist. So vertritt z. B. R. Weinland¹⁾ vorbehaltlich der sehr interessanten, aber auch sehr schwierigen röntgenographischen Klärung des wahren Sachverhalts, für das hydratische Uransalz im Prinzip diese Auffassung und schreibt: $K_3U_2O_4F_7 \cdot 2 H_2O = [O_2F_3U \dots F \dots UF_3O_2]K_3 \cdot 2 H_2O$ oder $[OF_4U \dots O \dots UF_3O_2]K_3 \cdot 2 H_2O$. Das Salz $K_5U_2O_4F_9$ wäre in diesem Sinne dann auch $[O_2F_3U \dots F \dots UF_3O_2]K_3 \cdot 2 KF$. Für beide Auffassungen wäre wiederum die Feststellung von Wichtigkeit, daß ein einfacher, für sich nach bisherigen Untersuchungen anscheinend nicht existenzfähiger Bautypus, hier $R_2[UO_2F_4]$, im Kristallbau bei komplizierter Verkettung stabilisiert zu werden vermag. — Gegen Weinlands Deutung dürften vielleicht mit einigem Gewicht die oben dargelegten kristallmorphologischen Gründe sprechen. Die Möglichkeit chemischer Prüfung ist gegeben in dem Nachweis des Wassers als Hydrat- oder als Einlagerungswasser.

Auch für die kristallographisch noch unvollkommen gekennzeichnete Verbindung $3 TlF \cdot 2 WO_2F_2$ in »scheinbar rhombischen Prismen« »mit fast rechten Winkeln«²⁾ sind beispielsweise beide Auffassungen gleicherweise denkbar, ohne daß Gründe für die größere Wahrscheinlichkeit einer der beiden anzugeben wären:



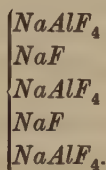
Die erste wäre aus dem Grunde von besonderem Interesse, als hier als Komponente ein Typus mit der scheinbaren $KZ 5$ auftritt. Für die Struk-

1) R. Weinland, Einführung usw., S. 425.

2) F. Ephraim und L. Heymann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 4461. 1909.

tur von deren Einzelschichten würden sinngemäß alle diesbezüglichen Überlegungen über die KZ 5 Beachtung zu finden haben.

Daß auch Doppelsalze mit Schichtenbau, in deren Anionkomplexen die KZ 4 erscheint, in Analogie zu entsprechenden Silikatstrukturen existieren, dafür möge als ferneres Beispiel der Chiolith 5 $\text{NaF} \cdot 3 \text{AlF}_3 = \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ gewählt werden. Diese tetragonal pseudokubische Kristallart mit $a : c = 1 : 1,0418$ kann mit der KZ 6 für Al nicht aufgebaut werden. In unserem Sinn ist sie vielmehr aufzufassen als



Es wäre dies überdies ein neues Beispiel für die Stabilisierung einer KZ in einer komplizierteren Struktur, wie sie sonst für denselben einfachen Typus nicht beobachtet wird — vgl. unsere früheren Ausführungen über die KZ bei Al in (I).

Es kommen nicht nur Schichtstrukturen von Komponenten des gleichen Bautypus, d. h. mit gleicher Koordinationszahl des Zentralatoms des Anionkomplexes vor. Schon unter den bisher behandelten Beispielen waren ja bereits einfache Halogenide als Komponenten vertreten. Manche andere kompliziert erscheinende Verbindungen mögen ebenfalls nach diesem Modus sehr einfach aufgebaut sein. Als Beispiel sei angeführt das von Ch. de Marignac¹⁾ dargestellte ? »Doppelsalz« $\text{As}_2\text{OF}_8, 4 \text{KF} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{AsOF}_3 \cdot \text{AsF}_5 \cdot 4 \text{KF} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, das gedeutet werden kann als $\begin{cases} \text{K}_2\text{AsOF}_5 \\ \text{K}_2\text{AsF}_7 + 3 \text{H}_2\text{O} \end{cases}$, wobei über die Rolle des Wassers noch nicht entschieden ist. Das Produkt erschien in kompliziert verwachsenen Kristallen, die nicht vermessen wurden.

Kleine kurze, kristallographisch sonst unbestimmbare (? tetragonale) Prismen (»von 90—94° Winkel«) fand Ch. de Marignac²⁾ für ein Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{NbF}_7 + \text{NH}_4\text{NbOF}_4$, das vorerst hinsichtlich seiner Bauweise gleichfalls hier untergebracht werden kann.

1) Ch. de Marignac, Lieb. Ann. **145**, 237. 1868.

2) Ch. de Marignac, Oeuvres **2**, 271.

III. Hydroxoverbindungen, saure und basische Salze.

Im Sinne des Hydrid-Verschiebungssatzes von H. G. Grimm wird die chemische Ähnlichkeit von Fluor und Hydroxyl dadurch verständlich, daß durch Aufnahme eines H -Kerns aus dem Ion O^{--} das dem F^- ähnliche $(OH)^-$ wird, wobei dieser H -Kern, in der Elektronenhülle steckenbleibend und sie verfestigend, ein Dipolmoment erzeugend vorzustellen ist; die Zahl der Außenelektronen ist dieselbe und die Wirkung des H nach außen hin als weitgehend abgeschirmt angenommen. Die kristallchemischen Folgerungen sind in diesem Falle weitestgehend bekannt als die »Isomorphie« von F^- und $(OH)^-$.

Werfen wir einen Blick auf die sog. sauren Salze von Tetraoxosäuren $H_{3-w}ZO_4$. Es drängt sich die Auffassung folgender Konstitution, wenigstens für den Kristallzustand, auf: $KHSO_4 = K \begin{bmatrix} O & O \\ O & OH \end{bmatrix}$ und $KH_2PO_4 = K \begin{bmatrix} O & O \\ OH & OH \end{bmatrix}$.

Anscheinend in diesem Sinn unternommene, von Grimm angeregte Untersuchungen von H. Stauffer¹⁾ über das Eingehen eines $(HSO_4)^-$ -Ions in das Gitter von Kaliumpermanganat lassen u. E. in ihren Ergebnissen keine sicheren Schlüsse zu. Stellen wir demgegenüber zum Beleg für unsere Auffassung die folgenden Daten²⁾ zusammen:

NH_4ClO_4	$a : b : c = 0,7934 : 1 : 1,2807,$
NH_4SO_3F	$a : b : c = 0,7478 : 1 : 1,2569,$
NH_4HSO_4	$a : b : c = 0,7436 : 1 : 1,2256.$

Die Isomorphie (im engeren Sinn) der beiden erstgenannten Salze ist sichergestellt; man wird das dritte in die Reihe einbeziehen dürfen. Aufwuchsversuche auf Baryt nach Analogie der mit den anderen unternommenen hatten zwar vorläufig keinen Erfolg; doch wurden dieselben ohne besondere Vorkehrungen ausgeführt. Das saure Sulfat kristallisiert jedoch nur aus einem Überschuß ziemlich konzentrierter Schwefelsäure, der vom Baryt ohne weiteres nicht zu beseitigen ist und eine Impfwirkung möglicherweise unterbindet.

Daß Stauffers Versuche mit $KMnO_4$ keinen sicheren Erfolg hatten, schiene nicht verwunderlich. Die kristallmorphologischen Daten der drei Salze³⁾ zeigen nämlich, daß hier offenbar Morphotropieeffekte vor-

1) H. Stauffer, Dissert. Würzburg 1928.

2) Vgl. P. Groth, Chem. Kryst. 2; für $NH_4SO_3(OH)$ transformiert, für NH_4SO_3F nach eigenen Bestimmungen.

3) Vgl. P. Groth, l. c. Für KSO_3F nach eigenen Bestimmungen.

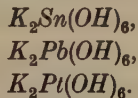
liegen, eine interessante Tatsache, der bereits im Rahmen einer allgemeinen Untersuchung über solche Beziehungen im Typus ABX_4 Aufmerksamkeit geschenkt ist¹⁾:

$KClO_4$	$a : b : c = 0,7813 : 1 : 1,2807,$
KSO_3F	$a : b : c = 0,7355 : 1 : 1,2526,$
$KHSO_4$	$a : b : c = 0,8609 : 1 : 1,9344.$

Auch in den Fällen $KPO_2F_2 - KH_2PO_4 = KPO_2(OH)_2$ und $NH_4PO_2F_2 - (NH_4)H_2PO_4 = NH_4PO_2(OH)_2$ scheint nach den kristallmorphologischen Daten in gleicher Weise durch Strukturumschläge diese Erscheinung verdeckt. Jedenfalls würden in unserem Sinn die nach dem Strukturvorschlag von J. West²⁾ für KH_2PO_4 die für H gegebenen Atompositionen ihrer realen Grundlage entbehren⁵⁾.

Anschließend ist auf kristallchemische Beziehungen hinzuweisen, die sich erwartungsgemäß von Fluorverbindungen zu Hydroxoverbindungen knüpfen.

Die Formähnlichkeit der drei folgenden Hydroxosalze des Kaliums mit entsprechenden Fluorosalzen ist länger aufgefallen; ihre trigonalen Kombinationen boten einige Ähnlichkeit mit dem Oktaeder. Die morphologischen Angaben³⁾ zeigen aber, daß die Pseudokubizität nicht sehr ausgesprochen ist; so ist auch weiter keine große Übereinstimmung mit dem hexagonalen, bzw. trigonalen Typ von R_2ZF_6 festzustellen.



Röntgenographisch hat sich nach einer noch nicht ganz vollständigen Untersuchung schon gezeigt⁴⁾, wie weit dennoch die Verwandtschaftsbeziehungen gehen und daß durch Stauchung nach einer $[111]$ -Richtung der kubische Typus R_2ZF_6 übergeht in den der Hydroxosalze mit $\alpha \sim 70^\circ$ statt $\alpha \sim 90^\circ$ ohne Stauchung (wobei allerdings die Parameter für das untersuchte $K_2Sn(OH)_6$ experimentell nicht genau bestimmt sind).

1) Die Möglichkeit der Existenz von Mischkristallen auf Grund von Isodimorphie ist natürlich nicht abzuleugnen. Aber es bedarf einer einwandfreien kristallographischen Beweisführung. Vgl. dieses Verhalten von $KHSO_4$ gegenüber NH_4HSO_4 nach B. Gossner, Z. Krist. **39**, 381. 1904.

2) J. West, Z. Krist. **74**, 306. 1930.

3) Vgl. P. Groth, Chem. Kryst. **2**, 286ff.

4) R. W. G. Wyckoff, Am. J. Sci. **15**, 297. 1928.

5) Nachschrift während der Korrektur: Über analoge Beziehungen von $(HPO_4)'' = (PO_3(OH))''$ und $(SO_4)''$, ausgehend von den in (I) dargestellten von $(PO_3F)''$ und $(SO_4)''$, demonstriert an Gips und Brushit, berichtete inzwischen F. Halla, Z. Krist. **80**, 349. 1931.

Die Deformation ist hier beträchtlich größer als bei der hexagonalen Strukturvariante R_2ZF_6 .

Nach H. Zocher¹⁾ sind mit $Na_2Sn(OH)_6$, das, viel pseudokubischer rhomboedrisch, im übrigen von jenen K -Salzen recht abweichend kristallisiert²⁾, anscheinend isomorph $Na_2Pb(OH)_6$, ja sogar die beiden analogen Li -Salze, in dünnsten hexagonalen, oft trigonal erscheinenden Blättchen schwacher Doppelbrechung. Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß auch neuerdings wieder auf Grund chemischer und röntgenographischer Untersuchungen bei isobarem Abbau im Tensimeter die Konstitution als Hydrat eines metableisuren Salzes für das Natriumplumbat befürwortet worden ist³⁾: $Na_2PbO_3 \cdot 3 H_2O$. Eingehendere röntgenographische Erforschung muß erst die endgültige Entscheidung bringen.

Sei ferner als Beispiel für die hier dargelegten Beziehungen nur noch auf die früher in (I) besprochenen Osmiumverbindungen hingewiesen.

In diesem Sinne wäre es auch, wie anhangsweise erwähnt sei, von Interesse, die Kristallstruktur gewisser basischer Fluorosalze zu studieren und mit den entsprechenden einfachen Salztypen zu vergleichen.

Die Komplexchemie auf Wernerscher Grundlage faßt das blaugrüne basische Kupferfluorid $CuF_2 \cdot Cu(OH)_2$ auf als $\left[Cu \begin{smallmatrix} F_2 \\ (OH)_2 \end{smallmatrix} \right] Cu$. Das ist eine Art Fluoroxyverbindung; nur sind zwei KSt. statt mit O mit (OH) besetzt. Die Kristallstruktur dieser Verbindung müßte der von CuF_2 sehr ähnlich sein. Es liegt hier gewissermaßen der extreme Grenzfall der Kontrapolarisation von Goldschmidt vor, völlig gleiche Feldwirkung von A und B in ABX_4 , also eine Auflösung des Komplexes in isolierte Baugruppen $A=B=Cu$, $X=F$, (OH) .

IV. Über einige „falsche“ Fluoroxyverbindungen.

R. Weinland und J. Alfa⁴⁾ stellten früher eine Anzahl von Verbindungen dar, die gleichfalls als Salze echter Fluoroxysäuren gedeutet wurden. In dieser Form waren sie auch in die kristallographische Literatur eingegangen⁵⁾. Heute hält man es auf Grund ihres chemischen Verhaltens für erwiesen⁶⁾, daß ihre Konstitution anders gedeutet werden muß. Das

1) H. Zocher, Z. anorg. Ch. **112**, 4. 1920.

2) P. Groth, l. c.

3) A. Simon, Z. anorg. Ch. **177**, 109. 1928. Vgl. Grube, Z. Elektrochem. **28**, 273. 1922.

4) R. Weinland und J. Alfa, Z. anorg. Ch. **21**, 43. 1899.

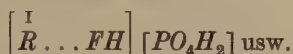
5) P. Groth, Chem. Kryst. **2**.

6) R. Weinland, Einführung usw. Vgl. A. Werner, Neuere Anschauungen usw., 5. A. v. P. Pfeiffer, 1923, S. 146. W. Lange, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 965. 1927.

Fluor sitzt nicht in direkter Bindung am Zentralatom eines Säureanions; es handelt sich vielmehr um Salze, die nach Analogie kristallwasserhaltiger Salze den Fluorwasserstoff HF als »Kristallfluorwasserstoff« statt $H(OH)$ enthalten, der auch z. B. an feuchter Luft schnell abgespalten wird. Es handelt sich um die folgenden:

1. $P(OH)_3FOK(Rb, Cs)$, jetzt $KH_2PO_4 \cdot HF$;
2. Salze einer vermeintlichen »Fluorschwefelsäure« bzw. »Fluorseleensäure« mit einem Ersatz $O \rightarrow 2F$, und zwar saure Salze: $R_3HS_2O_7F_2 \cdot H_2O$, jetzt $2RHSO_4 \cdot RF \cdot HF$ oder $R_3H(SO_4)_2 \cdot 2HF$ (bzw. gar $2RHSO_4 \cdot RHF_2$), mit $R = K, Rb, Cs$ für S , $R = K, Rb$ für Se ;
3. »Ammoniumhydroxyfluorselenat« $SeO_3(OH)F(NH_4)_2$, jetzt $(NH_4)_2SeO_4 \cdot HF$;
4. »Fluorodithionate« $K_2(Rb_2)S_2O_5F_2 \cdot 3H_2O$, jetzt $R_2S_2O_6 \cdot 2HF \cdot H_2O$ bzw. $Cs_2S_2O_5(OH)F \cdot H_2O$, jetzt $Cs_2S_2O_6 \cdot HF \cdot H_2O$;
5. ein »Fluorotellurat« $TeO_3F_2K_2 \cdot 3H_2O$, schon von P. Groth als wahrscheinlich saures Salz $TeO_6K_2H_4 \cdot 2HF$ bezeichnet.

Weinland nimmt übrigens für HF eine Bindung an das Alkalimetall durch Nebenvalenz an:



eine Hypothese, die vermutlich im Kristallbau ihre plausible Realisierung in der koordinativen Anordnung des HF statt HOH um die Kationen finden dürfte.

Das Weinlandsche Pseudofluosulfat $K_3HS_2OF_2H_2O$ kristallisiert übrigens monoklin, pseudo-tetragonal bis hypokubisch mit $a:b:c = 1,0130:1:0,8218$, $\beta = 108^\circ 39'$ (Zirngiebl¹⁾). Es spricht für die Annahme als Doppelsalz mit Kristallfluorwasserstoff, daß der Sulfohalit mit der analogen Molekularformel $2Na_2SO_4 \cdot NaCl \cdot NaF$ kubische Struktur besitzt.

Wir möchten hierher auch noch stellen die Trifluorjodsäure $JOF_3 \cdot 5H_2O$, deren Pyridinsalz von R. Weinland und F. Reischle²⁾ dargestellt wurde. Da dieses Salz im Gegensatz zu den Difluorjodaten nur in nichtwäßriger Lösung entsteht und sich in wäßriger Lösung in ein Difluorjodat umwandelt, nahmen schon die Genannten an, daß eines der 3 F -Atome des Moleküls anders gebunden ist als die anderen und leichter hydrolytisch abspaltbar. Man wird die Säure aufzufassen haben als $[JO_2F_2]H \cdot HF \cdot 4H_2O$ und das Pyridinsalz demgemäß schreiben $[JO_2F_2]H \cdot PYR \cdot HF$. Ob, wie hier anschließend noch erwähnt sei,

1) Vgl. P. Groth, Chem. Kryst. 2, 374.

2) R. Weinland und F. Reischle, Z. anorg. Ch. 60, 163. 1908.

die von R. Weinland und O. Köppen¹⁾ hergestellten Tetrafluorodijodate $\overset{I}{R}JO_2F_2 \cdot \overset{I}{H}JO_2F_2 \cdot 2 H_2O$; $\overset{I}{R} = Rb, Cs$ wirklich, wie von jenen aufgefaßt, als saure Salze der Difluorjodsäure zu deuten sind, kann nicht entschieden werden. Kristallographische Angaben liegen überhaupt nicht vor.

Kristallfluorwasserstoff beherbergt wohl auch das von R. Weinland und O. Köppen²⁾ dargestellte Perjodat $2 CsJO_4 \cdot 3 HF \cdot H_2O \sim CsJO_4 \cdot 2 (HOH, HF)$.

Schluß. Zusammenfassung.

Es lassen sich kristallchemische Verwandtschaftsbeziehungen zwischen verschiedenen einfachen Typen echter Fluoroxyverbindungen auffinden und anscheinend einheitlich mittels des Prinzips zweierlei Arten von Fehlstellen in dichten Gitterträgerpackungen deuten nach Analogie des einfachen, länger bekannten Verhältnisses von CaF_2 und YF_3 . — Kompliziertere, bisher größtenteils unverstandene Verbindungstypen von Fluorosalten und echten Fluoroxyverbindungen, insbesondere hierunter hydratischer, die sich als Wassereinlagerungsverbindungen auffassen lassen, erhalten einfache Bauschemata von übersichtlichen Zusammenhängen, wenn man auf sie das Motiv des Schichtenbaus von Doppelsalzen nach Art der Humitgruppe bzw. das der Polyrutile anwendet. — Die Isomorphie der Ionen F^- und $(OH)^-$, im Licht des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes, ergibt eine Theorie der Konstitution saurer Salze und gestattet die Einbeziehung von Hydroxoverbindungen und gewisser basischer Salze in den Kreis der hier betrachteten Verbindungen. — Es wird eine Anzahl von »falschen« Fluoroxyverbindungen besprochen, die »Kristallfluorwasserstoff« enthalten. Diese leiten über zu der den bisher behandelten »echten« Fluoroxyverbindungen gegenüberstehenden heterogenen Restgruppe von fluorhaltigen Sauerstoffverbindungen, den »unechten«, deren Systematik in einer folgenden Arbeit noch entwickelt werden muß.

Berlin, Mineralogisch-petrographisches Institut und Museum der Universität, im November 1934.

Eingegangen den 24. Dezember 1934.

1) R. Weinland und O. Köppen, *ibid.* 22, 256. 1899.

2) R. Weinland und O. Köppen, *l. c.*

Variations of Crystal-habit in pure $KClO_3$.

By

Harold E. Buckley in Manchester.

(With 3 figures.)

Introduction.

The tabular habit of $KClO_3$ crystals is perhaps the most striking of its kind in the whole world of crystals. When formed in a pure solution the (001) planes extend outwards so that large thin plates, bounded by the four prism faces of the form {110} are the result. The crystal-outline is that of a lozenge. On such crystals, other planes are very rare, e. g. (011), (101), (100), though these planes occur more frequently and are better developed on certain other types of pure crystals to be described in the succeeding paragraphs. No matter how clear and well-formed these large flat crystals appear to be, inspection in polarised light shows them to be, in actual fact, very complicated twins. The interference-figures exhibited are those which one would expect from a pile of thin plates in which alternate members occupy twin-positions. This twinning takes place with such regularity that the crystals, if not too thick, show interference-colours in ordinary white light. Unless a careful inspection of the crystal-crop were carried out, it might easily be supposed that this description of the habit of $KClO_3$ crystals was sufficient; if a minute inspection of the whole crop be undertaken, it is soon seen that in addition to the crystals with the tabular habit, there are a large number of much smaller crystals on which the (001) planes are only just predominant, and possessing large (110) planes, and (011) planes of moderate size. In addition, there are a number of crystals of a habit seemingly intermediate in character, with {001} easily predominant but with {110} fair and {011} usually present. Now it is not uncommon to find crystals possessing two distinct habits when grown from pure solutions. All crystals so far investigated by the author have this feature, e. g. K -Alum, $Ba(NO_3)_2$ ¹, K_2SO_4 , $KMnO_4$ ²; thus $Ba(NO_3)_2$ grows as a cube during periods of extremely slow growth while with all other speeds of growth the octahedron (or combination of two tetrahedra) is the result. But if

1) H. E. Buckley, Z. Krist. 76, 147. 1930.

2) H. E. Buckley, Z. Krist. 78, 412. 1931.

crystallisation be uniform and regulated, one does not find the habit of individual members of the crystal-crop varying to any great extent. Now this is the feature which differentiates $KClO_3$ from other crystals. For the two distinct types of crystal will be found in a crop together so that the external circumstances attending the crystal-growth must be practically the same. Since there is a very large difference in size between the large flat crystals (which will hereinafter be described as type-*A*) and the more uniform kinds type-*B*, it was at one time thought that the *B*-type had commenced to develop at a later stage than type-*A*. This consideration was not very helpful however and, as will be seen later, is incorrect. Suspicion also rested on the purity of the crystals, but the two types of crystal gave identical angular measurements on the goniometer, showing them to be identical crystallographically, while if a sufficient quantity of either type was dissolved in water and re-crystallised, crystals of both types would be found in the resulting crop. The latter facts dispose, once and for all, of the possibility of impurity being the cause of the differing habits.

Explanation of the two habits of $KClO_3$ crystals, grown in pure solution.

Since all previously investigated cases of habit-variation in pure solutions had proved to be due to there being some physical differences in the conditions of growth, such physical differences were searched for until ultimately a clue to the problem was discovered. A consideration of the problem will show that the only physical difference possible in

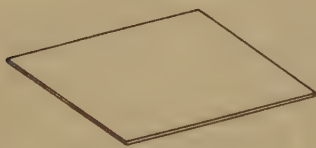


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 1. Pure $KClO_3$ grown suspended downwards from the surface of the solution.

Fig. 2. Pure $KClO_3$ grown in a cluster on the surface, with 001 parallel thereto.

Fig. 3. Pure $KClO_3$ grown isolated in the surface, with 001 parallel thereto.

a solution which is thermostatically controlled, and when no important changes of atmospheric pressure or humidity are taking place must be associated with the boundary layers of the solution, including the sides of the vessel and the surface-layer. A special watch having been kept on the surface-layer, this was found to be the seat of the development of the different types of habit of the $KClO_3$ crystals. A saturated solution of $KClO_3$ at about 40° C. was set on the stage of a Leitz binocular giving a magnification of about $\times 20$ and was allowed to cool slowly. On observation being kept on the surface for over an hour the following sequence of events was recorded.

(1) . . . At first, nothing is to be seen except the swirling of convection-currents due to the cooling of the solution. These are only visible on account of the presence of a number of minute particles which have found their way into the solution subsequent to filtering.

(2) A number of very small crystallisation-centres make their appearance on the surface and gradually increase in size. These are carried backwards and forwards about the surface, impelled by the convection-currents surging up from below and in a short time they begin to form clusters, held together by capillarity. A number of these small crystals float about in isolation.

Those crystals which float in clusters are unable to extend their (001) planes sideways, as they are in close proximity to other crystals. At the same time, the concentration-currents, welling up from beneath, are conveying crystal-material to the under-surfaces of the crystals. The consequence is that these crystals, (type-*B*), are of a regular, uniform type, possessing large (110) planes and with (011), (100) and (10 $\bar{1}$) planes often present and well-developed.

(3) Other crystals begin to grow downwards into the solution, using a crystal floating on the surface, and sometimes even the surface itself, as anchorage. These crystals may be inclined at rightangles to the surface or they may be inclined at any other angle, but in all cases they grow at a tremendous speed compared with those floating on the surface. They owe their habit to their position in the concentration-currents which are constantly bringing fresh supplies of crystal-material to the extending surfaces' so that any tendency, (due to lattice-spacing, reticular density, etc.,) of the crystal to develop certain planes much more than others, is allowed free play. In the surface, on the other hand, the conditions of growth are strictly limited.

Those crystals which are clustered together cannot extend their (001) planes outwards for they very soon come into the sphere of in-

fluence of adjacent crystals. Moreover, since the supply of material upon which growth depends comes up from below, there is a decided advantage in favour of growth proceeding normal to the (001) planes so that we find (110) and (011) planes better cultivated than on the crystals suspended in the concentration-streams. There is still a third, or intermediate type to be considered (say, type *AB*). These are the crystals which float on the surface, with their (001) planes therein, but which escape the grouping due to capillarity and grow in an isolated manner. As they have grown without the influence of any close neighbours, they have been able to extend their (001) surfaces until these have attained a vastly predominant position on the crystals, but not to so great an extent as the type-*A* crystals, as it must be remembered that the layer of solution in the immediate neighbourhood of the surface will be more readily depleted than the currents of solution surging up from below. These latter will, in fact, play upon the under-surface of the isolated examples and tend to increase the thickness of the crystals in a direction normal to {001}. These factors all tend towards the formation of crystals intermediate in character between types *A* and *B*.

When crystals are formed in a highly supersaturated solution, crystal-nuclei form not only at the surface, but all through the solution and as they are carried backwards and forwards in the strong concentration-currents they are at liberty to develop their (001) planes to any desired extent so that they resemble the crystals grown suspended downwards in the solution though they are not, on an average, nearly so big. Stirring of the solution would also seem to produce a like result. The two types, *A* and *B* are illustrated in figs. 1 and 2 while fig. 3 represents a crystal of the intermediate type, (*AB*). There are a few ions of impurities which, at higher concentrations, cause the (011) planes to assume an increasingly important role. The effects are best noted on crystals which have been grown by slow evaporation, but are present even under conditions induced by cooling. In the presence of a sufficient quantity of impurity to cause a pronounced enlargement of (011) on the crystals, these are found to belong in increasing numbers to types described above as *B*, and *AB*, i. e. there is a tendency for the large flat plates to occur less frequently. In certain cases, no type-*A* crystals are able to form at all.

Conclusion.

The variation of the habit of $KClO_3$ crystals would seem to be due to a similar cause to the variations in the habits of *K*-Alum and $Ba(NO_3)_2$, although the *modus operandi* of the cases are different. For while they

are all dependent upon a variation of the rate at which crystal-material arrives at the crystal-surfaces, the habits of the latter crystals are controlled by varying the rate of evaporation of the solution while the habit of $KClO_3$ is varied mechanically (according to the situation of the crystals in the concentration-currents).

A fact of importance is that, given freedom in all directions, the $KClO_3$ crystals manifest a striking preference for growth on such planes as will leave, at the finish, a (001) plane of extreme preponderance, for it should be remembered that the other types of crystal only develop when growth in all directions is not free. In fact, the (001) planes of $KClO_3$ appear to be singularly ill-adapted to receiving a rapid deposit of ions. The (110), (100), (011), (10 $\bar{1}$) and other planes, on occasions of rapid deposition, advance themselves rapidly to their own partial, and often total destruction.

Volmer¹⁾ has suggested that growth on a crystal may proceed layer by layer through a preliminary state of random orientation of adsorbed particles to the regular lattice arrangement, starting at a single point in the surface and rapidly extending, point by point to fill the first row and then row by row to fill the surface. If this view is at all close to the truth it should apply to a plane like the (001) on $KClO_3$, which has a very wide spacing between successive layers and which proves on trial to have an extremely slow rate of growth normal to itself. But it is possible that other planes, which have small spacings, and which have to accommodate ions as wide as, or even wider than the spacings, do not grow in this way, for it will then be much easier for crystallisation to start simultaneously in several different points in the same surface. In this way, deposition would be more rapid than on the (001) planes. Whether this reason for the difference in rate of growth between (001) and the other planes on $KClO_3$ is correct or not, it would appear as if the twinning of $KClO_3$ supported the same view. For it is well known that this twinning takes place on {001} and occurs so readily that, in the tabular crystals, colours are produced by the destructive interference of certain of the components of white light. Now if growth were to begin simultaneously in, perhaps, thousands of spots on a (001) plane at the same time, it is difficult to see how all the particles would at a given moment decide to occupy twinned positions with respect to all previously deposited particles. But if the orientation of the whole surface depended upon the orientation of the first row of particles and if

1) M. Volmer, Z. physik. Ch. 102, 267. 1922.

this first row depended upon the first particle to fix itself rigidly to the surface-layer, it is easily seen that the new layer may be in a twinned position. There might even be such rapid growth on adjacent planes that a new (001) layer would as often begin its existence on an edge-row belonging to one of these other planes as upon a point or row laid down in some spot on the (001) surface itself. A remarkable feature of the twinning of $KClO_3$ is that while twinning is an invariable rule with all crystals of tabular (type *A*) habit, and, so far as can be determined, in type *AB* as well, the uniform (type *B*) crystals are to a large extent not twinned. This is, perhaps, what ought to be expected, since a rapid laying down of crystal particles will tend to provide sufficient uncertainty to allow twinning to occur with a given frequency where none would occur with slow, undisturbed growth. An alternative view of the very slow deposition on {001} would be that some adsorption of H^+ or OH^- ions is taking place on the (001) but not on the other planes. This does not square with the evidence, for it is a rule that if a given effect due to adsorption is taking place, a slowing down of the rate of deposition of crystal-particles increases the effect on the crystal-habit. With $KClO_3$, the contrary is the case. Though adsorption would not appear to be the cause of the relative inertness of the (001) planes of $KClO_3$, there are instances where it does have a similar effect. One of the most remarkable of these is shown by the action of certain dyestuffs on $KClO_3$, where growth normal to {011} is practically inhibited and in consequence long fine hairs, on which even the slow-growing (001) planes have disappeared, take the place of the usual types of crystal.

The Crystallography Department, The University of Manchester,
Dec. 10, 1931.

Received January 3rd, 1932.

The growth of $KClO_3$ crystals in the presence of ionic impurities.

By

Harold E. Buckley in Manchester.

(With 4 figures and 1 plate.)

Introduction.

The results given in the present paper form part of a series with several others, previously published, dealing with habit-variation with crystals of $NaClO_3$, $KMnO_4$ and K_2SO_4 . The impurities used in this investigation include all ions of the oxy-acids with the exception of SO_3'' , which is immediately decomposed by ClO_3' , and the polythionate ions which are unstable and the nature of which in experiments, such as these included in the present paper, is obscure.

One substance which has a remarkable influence on $KClO_3$ is ammonium molybdate; there is reason to believe that the responsible impurity in this case is not the MoO_4'' ion, but some complex condensation-product of it. The effects are summarised below.

The effect of impurities on $KClO_3$ crystals.

The first impression one gathers on testing the influence of the different impurities on growing $KClO_3$ crystals is that there is scarcely any effect worth mentioning. Even in the presence of one ion of impurity to two ions of ClO_3 , there is usually nothing extraordinary to be seen in the habit of the crystals. At twice this concentration of impurity, there is a slight effect to be observed in the case of most of the ions. This is the same for almost all of them and consists of a slight enhancement of the (011) planes. With some substances, e. g. K_2SO_4 , $KMnO_4$, $K_2S_2O_6$ etc., it is not possible to get a concentration of impurity much stronger than this, (i. e. an equal-ionic concentration), so that they are not strictly comparable with other substances which dissolve to a much greater extent.

The effect on the 011 plane.

The MoO_4'' ion, or its equivalent, has an influence on the habit of $KClO_3$ crystals which is of a different order to those of all other ions

to be described. At a concentration of 0.04 gms. of ordinary ammonium molybdate to 10 gms. of $KClO_3$ in a saturated solution, the crystals are nearly of the same kind as is given by a concentration of one ion of ClO_3^- to two ions of CrO_4^{2-} . The photograph, plate-fig. 1 was taken, in situ, with a concentration of 0.05 gms. ammonium molybdate to 10 gms. of $KClO_3$ in a cooling solution. The habit is changed in the same manner, however, viz. by the enlargement of $\{011\}$. The growth of $KClO_3$ in the presence of small quantities of the above salt is striking in the extreme and is a very convincing demonstration of the reality of habit-variation. It is eminently suitable for a laboratory demonstration. But the mechanism of the effect is probably more complicated than the mere adhesion of MoO_4^{2-} to the (011) surfaces. In all probability, there is little or no effect due to the MoO_4^{2-} ion, as when alkali is added to the solution, in sufficient quantities to expel all the ammonia, no effect whatever is to be traced. Now there is a slight tendency for the ammonium molybdate solution to hydrolize, with the formation of small quantities of hydrogen ion and MoO_4^{2-} . Addition of KOH will accelerate this process and lead to the production of MoO_4^{2-} in greater concentrations. Whatever the cause, the addition of KOH entirely destroys the power of an ammonium molybdate solution to affect growing crystals of $KClO_3$. Thus, it would seem that in this case, not MoO_4^{2-} but a condensed ion of a more complex nature is the root cause of the habit change.

The concentration of impurity needed with the other ions, (for they are undoubtedly the simple ions in the other cases), is high, being usually of the order of one ClO_3^- to two RO_4^{2-} . At this concentration, the remaining ions can be grouped roughly into three classes according to the power to modify $\{011\}$ evinced by them. At the head of the first class, there is the CrO_4^{2-} ion, with the PO_4^{3-} and AsO_4^{3-} ions nearly as strong in effect. Fig. 1 shows a typical example of a $KClO_3$ crystal of the *B* type, (see



Fig. 1. $KClO_3$ with the CrO_4^{2-} ion.

paper on habit of pure $KClO_3$), now well elongated on the *a* axis; plate-fig. 2 shows the effect of a strong CrO_4^{2-} ion-concentration. Now it was pointed out that with ammonium-molybdate, cited above, at a certain dilution, the effect was similar to that of the CrO_4^{2-} ion, but that at a higher concentration, as shown in plate-fig. 1, all crystals of the tabular, «*A*», habit were obliterated. The CrO_4^{2-} ion, at the highest concentrations, is able to make the large tabular types almost cease to exist, but as a rule, none of the other ions is sufficiently strong to do this.

After this first group, there is another larger group, differing only in power from it. Included are S_2O_3'' , CO_3'' , MnO_4 , B_4O_7'' , H_2PO_4 , H_2AsO_4 , and SeO_4'' . With these ions the same description as that given for the first group of ions applies, except that $\{011\}$ is not, in either the *A* or *B* types, quite so predominant; e. g. in type *B* crystals, the *a* axis is remarkably elongated but the (011) plane, while equalling the (001) plane, does not greatly predominate over it, (fig. 2). Fig. 3 shows a type *AB*

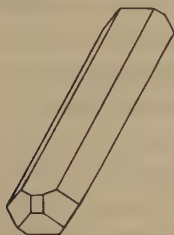


Fig. 2. $KClO_3$ with the S_2O_3'' and other ions.

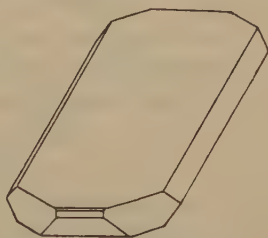


Fig. 3. $KClO_3$; effect of S_2O_3'' on tabular type of crystal.

crystal as affected by this set of ions. Plate-fig. 3 was taken of crystals grown in the presence of B_4O_7'' ions at a little below the concentration showing the maximum effect. A third group, characterised by its members only possessing a slight effect of the nature described, includes the SO_4'' and S_2O_6'' ions, which might possibly show a greater power to enlarge $\{011\}$ if they could be obtained in greater concentration; in addition there are the two ions HPO_4'' and $HAsO_4''$. These ions were not considered to have any influence at all for a long time and such as is found is very weak and only exhibited at the higher concentrations, e. g. two HPO_4'' , etc. to one ClO_3' . The above ions, 14 in number, constitute the greatest single group (of ions all having one effect) so far brought to light in all the researches.

An attendant effect on the faces $(10\bar{1})$, (100) and (101) ; i. e. on the zone $[010]$.

As will be seen at a glance from fig. 3, if this is compared with the figs. for pure $KClO_3$, there has been, in addition to the major effect on $\{011\}$, a minor one on the three aforementioned planes. Although the effect is not to be compared with that on the (011) planes, it is indisputably real and is to be found always when the effect on $\{011\}$ is at its strongest. In consequence, it has not been completely verified on the ions of weak influence such as SO_4'' , but is in evidence on practically all the other ions.

The effect with S_2O_3'' is greater on the (101) plane than on (100) while with the SeO_4'' ions the reverse is the case. This means that while there is some common feature (in the $KClO_3$ structure) on the (101), (100) and (101) planes, one ion of impurity will find it more advantageous to adhere to say, the (100) plane, and another ion to the (101) plane, though neither will be strictly debarred from exercising a weaker influence on the other planes at the same time. This effect, though weak, is readily seen by eye as it causes the tablets, of the AB type of crystal, for instance, to assume a rectangular appearance. Crystals of $KClO_3$ grown in the presence of the S_2O_3'' ion are definitely rectangular in outline due to the simultaneous enhancement of 011 and 101.

The MnO_4' ion.

The effect of this ion has already been partly described and is partially on the (011) planes. But whereas, in the case of all ions in the first two groups cited above, the type B crystals consist of long domes, those obtained with the MnO_4' ion are only short domes. Lest it should be thought that this is due to a weaker influence on the (011) planes, it should be mentioned that on these crystals, {011} is frequently bigger than {001}. The habit of the crystals is due to the fact that, in addition to the main effect, i. e. the enlarging of {011} there is also a lesser enlargement of {101}, {100}, {101} and {110}. The (110) planes, indeed, are frequently as big as the (011) planes. It would thus appear as if the MnO_4' ions are capable of adhering to, and entering into the $KClO_3$ lattice by all planes of low indices, with perhaps a slightly greater effect on the (011) and (110) planes. There is further evidence in favour of a close relationship between the MnO_4' ion and the $KClO_3$ structure furnished by the very common occurrence of parallel growths of $KMnO_4$ on $KClO_3$. The crystals of the AB type, which now consist of thickish plates with {011} levelling, have on their surfaces a large number of small $KMnO_4$ crystals all arranged in parallel position. These, as shown in plate-fig. 4, consist of crystals of the modified habit, described in a previous paper as due to the influence of the ClO_3' ion added as an impurity i. e. {102} is somewhat predominant, with very well-developed (001) faces. But the striking feature is that they are all oriented with their b axes parallel to the b (or Y) axis of the large $KClO_3$ plate. In this position, the (110) and the (110) planes of both crystals practically coincide, the prism angles being $76^\circ 56'$ for $KMnO_4$ and $76^\circ 13'$ for $KClO_3$. There must also be some close relation between the dimensions and plans of the two fine-structures, e. g. it seems feasible to suppose that

the orientation of the ClO_3 group in the $KClO_3$ structure is nearly the same as that of one of the O_3 triangles in the MnO_4 group situated in the $KMnO_4$ structure.

The effect on {001}.

The only ion which seems to further the predominance of the {001} planes is the manganate ion, $MnO_4^{''}$. Solutions containing this ion have necessarily to be alkaline but the alkali itself has been found to exert no special influence. At an approximate concentration of one ion of $MnO_4^{''}$ to two of ClO_3 , the crystals were all of the tabular, *A*, type. None of type *B* were ever found. A misleading feature of this particular effect is that the crystals frequently grow thicker at the edges and, on collecting, the thin centres may drop out and leave a four-sided framework. This then breaks up and leaves what appear to be prisms, or domes. Unless a very careful inspection is carried out, these crystals may be mistaken for the domes on {011} obtained from many other experiments. While the $MnO_4^{''}$ ion enters into the $KClO_3$ lattice to a moderate extent, the $MnO_4^{''}$ ion does not appear to do so as it is also highly coloured and would undoubtedly leave a trace. After a time, decomposition sets in, particularly if the solution is warmed and the permanganate is formed. The results pertaining to the latter ions will then be obtained.

The effect on {010}.

The $CrO_7^{''}$ ion is alone among all the different ions in that it enhances the {010} planes of $KClO_3$. The effect is appreciable, though not strong at moderate dilutions of $Cr_2O_7^{''}$ provided evaporation is very slow. But the strongest effect only comes about with a concentration of two ions of $Cr_2O_7^{''}$ to one of ClO_3 , i. e. at about the same concentration as is required for the optimum result with the ions which enlarge the {011} planes. The crystals, which are illustrated in fig. 4 and photographed in plate-fig. 5, are considerably foreshortened on the *Y* axis. At the best, the {010} planes are equal in size to the {001} planes. The terminations consist of {110} only, there being no {011}, {100}, {10 $\bar{1}$ } or {101} planes. This occurrence is all the more remarkable because {010} is a plane which is not usually found at all on pure crystals. There is probably a slight entry of the $Cr_2O_7^{''}$ ions into solid solution, since the crystals which exhibit the maximum effect are tinted a faint buff colour.

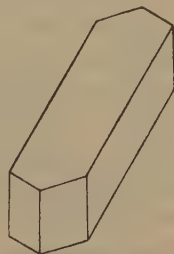


Fig. 4. $KClO_3$ with the $Cr_2O_7^{''}$ ions.

The effect on {110}.

The ClO_4' ion appears to exercise a moderate influence over the (110) planes of KClO_3 for the tablets always grow thicker than with the pure crystals. There is a parallel to this in the MnO_4' ion, which, in addition to other small effects, has also the power, slightly, to increase the development of the (110) planes. The only other ions to have this effect (and they do it more effectively), are the NO_3' ions, but in this case, we are dealing with a mixed crystal.

Discussion of results.

The significance of parallel-growths of KMnO_4 on KClO_3 .

In all cases of parallel-growths so far investigated, it has been found that there is a fairly close approach in dimensions and arrangement between the two structures. There would seem little doubt, too, that when the two structures are isomorphous, a somewhat greater deviation in dimensions is permissible, while, on the other hand, in cases of parallel-growths on more-or-less unrelated structures the agreement between the essential portions of the two lattices, i. e. those portions mainly responsible for the orientation, will need to be very close indeed, in order to compensate for all the other structural features militating against any ordered arrangement. Hence it is to be expected that in some respect, the KMnO_4 and KClO_3 lattices will be similar, almost to identity. The key to the solution of the problem seems to rest in the fact that there is a very close approximation between the angles (110), (110) in the two crystals. If it were possible to have both structures occupying the same space at the same time, it would be seen that (110) and therefore (100) planes in the two crystals coincided. Further, if reference be made to the structure of K_2SO_4 by James and Wood¹⁾, or to the author's modification of this²⁾, and to the structure of KClO_3 by Zachariasen³⁾, the ClO_3 groups in the latter will be found to be oriented, corner to corner, with triangles of oxygens in the MnO_4 groups in the former structure; (the worst possible arrangement would be for one set of oxygen-triangles to be rotated 30° from this position). But what probably accounts for the ease with which KMnO_4 grows upon KClO_3 is the fact that the inclinations of these two oxygen-planes is nearly the same. There is a discrepancy of from 10 to 15° , between the two, the ClO_3 groups being inclined further from the (001) planes of KClO_3 towards (101).

1) James and Wood, Pr. Roy. Soc. (A) 109, 589. 1925.

2) H. E. Buckley, Z. Krist. 80, 238. 1931.

3) W. H. Zachariasen, Z. Krist. 71, 501. 1929.

This amount of discrepancy is perhaps to be expected from the nature of the comparison, though it does appear likely that there is really little or no discrepancy between the true orientations of the two oxygen-planes, (i. e. the O_3 triangle in $KClO_3$ and that O_3 triangle in the MnO_4 group of $KMnO_4$ which borders on the (102) plane of the latter). But whether one is disposed to take into account possible slight discrepancies between the two orientations or not, one fact appears to be proved by these observations, viz. that, allowing for slight errors of parameter, the arrangement of ions in the above-cited structure of $KClO_3$ is essentially true. This is an important point gained, for the observations on the effects of impurities on $KClO_3$ are such as might cast doubt upon the structure, owing to its inability to allow of an explanation of these effects by methods of adhesion of ions which have satisfactorily explained the effects on other crystals. Since it now becomes necessary to admit the $KClO_3$ structure to be approximately true, the difficulties associated with explaining the observations on habit-variation must be surmounted by finding, if possible, some other mode of attachment of ions of impurity to the affected crystal-surfaces than those so far dealt with.

The significance of the variations of habit induced upon $KClO_3$.

The condensed MoO_4'' ion is the only one to cause a big change in the habit of $KClO_3$ when present in small concentrations. This is followed by the CrO_4'' ion, which exhibits a slight effect at moderate concentrations and a strong one at high concentrations. The other ions decrease gradually in their effectiveness, but, with the exception of ClO_4' , MnO_4'' and Cr_2O_7'' , the same plane, viz. (011), is involved. The mechanism underlying all these similar changes is probably the same in every case. But the nature of this mechanism is obscure and little help is obtained from a study of the modes of attachment of impurity ions to the crystal-surface, suggested by earlier researches upon various other crystals. Thus, an attachment of ions to the (111) planes of $NaClO_3$ so that the three oxygen atoms at the base of the ion were occupying the place which would usually house a ClO_3 group, (called in previous papers an "oxygen-triangle" attachment), has been found to be applicable to many other examples, e. g. to the (011) and the (100) planes of $KMnO_4$ as affected by HPO_4'' , CO_3'' , PO_4''' , MnO_4'' . Further, those cases which could not be explained in this way were found to exhibit a different mode of attachment of ions to the crystal-surface which in the previous papers has been called an "oxygen-pair" attachment. For either of these modes of attachment to be workable, the oxygen-triangle or the oxygen-pair

should not be situated at too great an inclination to the plane concerned. Now this is precisely the difficulty with the examples of adhesion to the planes of $KClO_3$. For if the crystal-structure be examined it will be found that the all-important plane, (011), cannot possibly be reconciled to an "oxygen-triangle" mode of attachment and for even an "oxygen-pair" mode, it is necessary to postulate that such can take place when the inclination of the appropriate pair of atoms in the ClO_3 group is at a large angle to the (011) plane. Similar considerations apply to the modification of the (010) planes. In fact, the only planes which readily lend themselves to either one or other of these modes of attachment are (10 $\bar{1}$) and (100), (oxygen-pair lies in both these plane), and (101), (oxygen-triangle nearly in plane), and though there are results to be observed upon all these planes, they are usually of a minor order. The ions used as impurities with $KMnO_4$ crystals may be divided into several groups according as their effects differ; this also applies to K_2SO_4 effects and to the observations (not yet published) on K_2CrO_4 . With $KClO_3$, and, strangely, with $NaClO_3$ the effects tend to be of one kind only. All ions modify the (111) planes of $NaClO_3$ or else have no effect. The following are similar in type though not in intensity: — S_2O_6'' , B_4O_7'' , S_2O_3'' , SO_4'' , CrO_4'' , Cr_2O_7'' , ClO_4' , SeO_4'' . On $KClO_3$ crystals, the following ions are effective: — MoO_4' , CrO_4' , PO_4''' , AsO_4''' , S_2O_3'' , CO_3'' , H_2PO_4' , H_2AsO_4' , B_4O_7'' , SeO_4' , MnO_4' , S_2O_6'' , SO_4'' , HPO_4' (small), $HAsO_4'$ (small).

The very universality of this phenomenon is remarkable and is probably the best example of agreement between ions that can be found. The only ions which do not fall into line are ClO_4' , with an effect on {110}, MnO_4' , with its strong enhancement of {001} and Cr_2O_7'' which has a moderately powerful effect on {010}. The explanation of the manner in which the different ions are able to influence {011} on $KClO_3$ does not readily suggest itself, but it is improbable that it is like the many and varied examples treated in previous papers. The same difficulty lies in the way of explaining the influence of Cr_2O_7'' on the (010) planes, though why this ion should behave in a manner so completely different from the other ions is a further mystery. The behaviour of Cr_2O_7'' in an unusual way is common, however, for it has its own special influence on crystals of K_2SO_4 , K_2CrO_4 and, to some extent, on $KMnO_4$ as well. In conclusion, it should be pointed out that the two modes of attachment to a crystal-surface previously described as "oxygen-pair" and "oxygen-triangle" have usually been concerned with crystal-ions of the RO_4 type, in which the nuclear atom has been surrounded, and so shielded by four oxygen atoms. In $KClO_3$, there is, on one side of the ion, an

exposed Cl atom, highly polarised and it is probably to the varying degrees of accessibility to this Cl atom offered by the $\{011\}$ and $\{010\}$ planes that we must look for an explanation of the habit-variation. So far as the crystal-structure is concerned, the two main peculiarities are, firstly, that there are two such Cl atoms, belonging to different ClO_3 groups, facing each other and secondly, that two K atoms are closely associated in the plane of symmetry of the cell. The influence of the cations in the various structures has not been considered to be very important; indeed, when the crystallising salt and the impurity possess a common cation, as is usually the case, the only influence these may exert would appear to be the negative one of getting in the way of ions not possessing the appropriate shape and size and so preventing, wherever possible, the adhesion to the crystal-surface taking place. It is just possible that when two cations are close together in a structure, as in this case, they may be able to cause oncoming ions of impurity to adhere to them when each acting singly would be unable to do so. Further than this it is not at present possible to go.

Summary.

(1) In dilute concentrations, the only ion to affect the habit of $KClO_3$ crystals is the one present in Ammonium Molybdate. At moderate concentrations, CrO_4'' has a slight but appreciable effect. At very high concentrations, e. g. of the order of two ions of impurity to one of ClO_3 , many ions have an effect. The planes affected are the clino-dome $\{011\}$.

(2) The following ions are ranged in descending order of potency:—

$[MoO_4]$. . . very strong	} $\{011\}$ predominant,
CrO_4'' , PO_4''' , AsO_4''' . . . strong	
S_2O_3'' , CO_3'' , H_2PO_4' , H_2AsO_4' , B_4O_7'' , SeO_4'' , MnO_4' , S_2O_6'' ,	
SO_4'' . . . moderately strong ranging to weak,	
HPO_4'' , $HAsO_4''$. . . very weak.	

(3) In addition, the following ions have each their separate effects:—

MnO_4'' . . . enhances $\{001\}$ fairly strongly,
ClO_4' . . . " $\{110\}$ " "
Cr_2O_7'' . . . " $\{010\}$ strongly.

(4) A secondary effect on one or all of the planes $\{100\}$, $\{101\}$ and $\{10\bar{1}\}$ has been noted with the ions summarised in (2). This is usually much smaller than the corresponding effect on $\{011\}$, except in the case of the S_2O_6'' ion, which enhances $\{101\}$ and $\{011\}$ about equally.

(5) A good example of parallel deposition has been found with $KClO_3$ and $KMnO_4$. Crystals of the latter are oriented on plates of the former with their Y axes coincident, the respective (110) planes also coinciding to within a few minutes. The structural implications of this fact are discussed.

(6) In the discussion, it is pointed out that the modes of attachment of the impurity ions to the surface which explain the observations on other crystals, investigated previously, are no longer adequate; some other and alternative mode of attachment to the surface is necessary, unless the crystal-structure is fundamentally wrong. The formation of parallel growths of $KMnO_4$ on $KClO_3$ would however, seem to indicate that the structure is approximately correct.

During the course of the present work, upwards of 140 crystal crops have been prepared and examined.

The Crystallography Department, The University of Manchester,
December 10, 1931.

Received January 3rd, 1932.

A note on some excessively thin crystals of $KClO_3$.

By

Harold E. Buckley in Manchester.

(With 1 figure.)

Introduction.

The behaviour of $KClO_3$ crystals in the presence of the different ionic impurities has already been dealt with¹). It was there shown, among other results, that the MnO_4'' ions, dissolved in a nearly saturated solution of $KClO_3$, caused the resultant crystals to show an even greater preponderance of the (001) planes than on the pure crystals. Again, while there are two distinct types of habit to be found in most crops of $KClO_3$ crystals (called types *A* and *B* in the previous papers), there is only the one type (*A*), to be found when the MnO_4'' ion is present in moderate concentration. But in addition to these observations, another phenomenon cannot fail to attract attention. During the course of nearly all crystallisations of $KClO_3$ in the presence of K_2MnO_4 by the author' it was found that crystals were formed on the surface which were so thin that they were unable to support their own weight' and which showed interference-colours in white light. These colours were not the colours usually associated with $KClO_3$ (due to the multiple twinning which $KClO_3$ is very prone to fall into), but were true interference-colours due to the excessive thinness of the films.

Preparation and nature of the thin films.

Potassium manganate, K_2MnO_4 , is unstable in neutral solution, while with acids, there is immediate conversion into $KMnO_4$. In the presence of moderately strong alkalis, however, it is fairly stable and a solution containing it will last, with a little decomposition, several days. During this period, all necessary crystallisations must be performed. When a saturated solution of $KClO_3$ containing, say, one or two grams of K_2MnO_4 per 100 ccs., is laid aside, either in a thermostat or in a quiet spot where crystallisation can proceed undisturbed, the surface will, after an hour or two, be seen to be partially covered with small patches of brilliant colours. Now crystals of $KClO_3$ which show the colours due

1. H. E. Buckley, Z. Krist. 82, 37. 1932.

to their peculiar structure, (resembling piles of thin plates), are always of appreciable thickness and with care may readily be picked up and handled. The colours floating on the surface of one of the solutions just described are not in any way comparable with these. Should the solution on which they are floating be carefully shaken, to allow all crystal-particles to settle, and then be poured off, the crystals collected after all solution has drained away will not yield any trace of the brilliant colours; they have been destroyed by even this gentle treatment. Their properties with other necessary details, are summarised below.

1. They are formed in the presence of the MnO_4^- ion; the alkali has no other influence than that of temporarily stabilising the solution. Blank experiments on solutions containing alkali as the only impurity are without result.

2. They may be obtained from an evaporating or from a slowly cooling solution.

3. Apparently, the first stage in the formation is that of an extremely tenuous film. After a time, for some obscure reason, these films begin to grow thicker at the edges. The framework of well-crystallised $KClO_3$ may, with care, be used to transfer a specimen to the field of a microscope without breaking it.

4. By inserting a $3'' \times 1''$ microscope slide beneath a specimen, it may be preserved and apparently will last indefinitely. As soon as the supporting solution is drained away from beneath it, it sags and shows definite curvature (Plate-fig. 1). The specimens floating on the original solution often show similar curvature and undulations, caused by movement of the surface layer of liquid, due, for example, to lifting the containing vessel in order to examine it.

5. When a fine point is brought into contact with the surface, no matter how gently, it invariably breaks. The lines of parting, while occasionally "conchoidal" are much more frequently parallel to the (110) planes of the larger crystal framework surrounding it.

6. Although the only reliable way of acquiring a specimen is to wait until one or more appears on the surface, on one occasion the author was able to rake one up from beneath the surface, though even this had apparently grown downward from the surface.

7. These crystals must have varying degrees of tenuity. They all exhibit colours belonging to Newton's scale though there is a preponderance of the colours associated with the second and early third orders. On less frequent occasions, first-order straw-yellow and even first-order dark slaty-blue were noted. With a mean refractive index of 1.50

and an angle of incidence of about 30° to the normal, the thinnest films visible to the eye, and therefore capable of examination would be of the order of 600 \AA.U. and the colours would range up to over 3000 \AA.U. As the unit cell of $KClO_3$ is just less than 7.0 \AA.U. in thickness, (i. e. $d(001)$), this means that these films of $KClO_3$ crystals are only from 90 to 500 unit-cells thick; the largest was over 1 cm. in width.



Fig. 1. A very thin crystal of $KClO_3$, sagging after the supporting solution has drained away. Colour: Bright green of Newton's 2nd order.

8. Crystal films of certain colours were kept under observation for several hours to see if any colour change took place subsequent to the first formation. No such change was seen.

9. Judging from the freedom from tinting, of the thicker edges, when the films have been formed without delay after the preparation of the solution, no appreciable quantities of $MnO_4^{''}$ have entered the crystal, nor therefore, presumably, the thin film. At a somewhat later period, some of the K_2MnO_4 is changed to $KMnO_4$ and this at once begins to enter into solid solution, without however, affecting the results so long as there is a high concentration of unchanged K_2MnO_4 present.

The Crystallography Department, The University of Manchester,
December 10, 1931.

Received January 3rd, 1932.

Über Mischkristalle von Erdalkalinitraten.

Von

H. Th. Ringdal in Oslo.

(Mit 5 Textfiguren und 1 Tafel.)

Einleitung.

§ 1. Die grundlegenden Arbeiten über den inneren Bau der Mischkristalle wurden von Vegard im Jahre 1916 und in den folgenden Jahren vorgenommen¹⁾. Er zeigte, daß Mischkristalle durch einen Austausch von Atomen in der Gitterzelle entstehen und daß dieser Austausch unregelmäßig erfolgt, so daß keine neuen Röntgeninterferenzen auftreten. Der Austausch bewirkt eine Änderung der Gitterdimensionen, und auf Grund seiner Untersuchungen hat Vegard gefunden, daß die für Mischkristalle resultierenden Dimensionen in einer bestimmten additiven Weise vom Mischungsverhältnis und von den Dimensionen der Komponenten abhängen²⁾. Es sind eine Menge Untersuchungen gemacht worden, um die Gültigkeit dieses Gesetzes festzustellen, und bei den bis jetzt untersuchten Systemen hat man gefunden, daß das Gesetz, wenn beide Komponenten dem kubischen System angehören und keine bestimmten Verbindungen bilden, für alle Gebiete mit vollständiger Mischkristallbildung sehr genau erfüllt ist. Wenn diese Forderungen nicht erfüllt sind, findet man gewöhnlich Abweichungen von dem Gesetz³⁾. Vegard hat eine Erklärung darüber gegeben, wie man diese Dimensionsänderungen des Gitters bei der Bildung von Mischkristallen erklären kann²⁾. Jedes Atom sucht einen gewissen Raum auszufüllen, der unter sonst gleichen Verhältnissen für dieselbe Atomsorte derselbe, für verschiedene Atomsorten aber verschieden ist. Wenn wir ein oder mehrere Atome durch andere mit einem größeren »Radius« austauschen, so können wir nach Vegard die folgenden zwei Fälle unterscheiden:

1. Die Atome behalten ihre Radien ungeändert bei. Die großen Atome, die eingetauscht wurden, werden dann die kleinen Atome aus-

1) Physikal. Z. 1917, 93.

2) Vidensk. Selsk. Skr. Oslo Nr. 6. 1921 oder Z. Physik 5, 17. 1921.

3) Vidensk. Selsk. Skr. Oslo Nr. 5, 1927.

einanderdrängen, so daß die Zentren nicht mehr genau in den Netzebenen liegen. Es entsteht eine »Mikrozerstörung« des Gitters.

2. Die Atome haben ein gewisses Anpassungsvermögen, so daß die Radien einen Durchschnittswert, durch die Gleichung $r_m (n_1 + n_2) = n_1 r_1 + n_2 r_2$ bestimmt, annehmen. Wir bekommen dann ein Gitter mit kongruenten Elementargittern.

Diese zwei Zustände betrachtet Vegard¹⁾ als Grenzzustände, indem er annimmt, daß alle wirklichen Systeme dazwischen liegen; d. h. daß die Atome zwar ein gewisses Anpassungsvermögen haben, daß aber, auch eine »Mikrozerstörung« an einzelnen Stellen entstehen kann. Diese »Mikrozerstörung« muß dann sowohl von dem Anpassungsvermögen als vom Atomradius abhängen. Ist die Differenz zwischen den Radien groß und das Anpassungsvermögen gering, so müssen wir annehmen, daß eine merkliche »Mikrozerstörung« eintritt und, wenn das Mischungsverhältnis groß genug ist, die Störung so groß wird, daß die Kristalle zerfallen¹⁾).

Vegard hat unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen eine mathematische Theorie für die Wirkung der Mikrozerstörung auf die beobachteten Röntgenlinien¹⁾ entwickelt und gefunden, daß sie eine Verbreiterung und Intensitätsherabsetzung bewirken muß, die um so größer ist je größer der Ablenkungswinkel der betreffenden Linie. Aus dem Grad der Intensitätsabnahme und der Verwischung der Linien lassen sich daher nach Vegard über den Grad der Mikrozerstörung und das Anpassungsvermögen der Atome gewisse Schlüsse ziehen.

In der vorliegenden Arbeit sollen Mischkristalle untersucht werden, die beim Zusammenschmelzen zweier Stoffe sich bilden; wir haben die Erdalkalinitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ gewählt, da wir auf Grund der großen Differenz zwischen den Ionenradien der *Ca*, *Sr* und *Ba* eine merkliche »Mikrozerstörung« erwarten müssen.

Das Versuchsverfahren.

§ 2. Von den vorliegenden Stoffen waren $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ wasserfrei. Diese Stoffe wurden daher nur mit der größtmöglichen Genauigkeit abgewogen, in einem Porzellantiegel gut gemischt und dann mittels einer Gebläseflamme zusammengeschmolzen. Nach der Abkühlung, die langsam erfolgte, wurde die Mischung mit großer Sorgfalt zerrieben. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dagegen war wasserhaltig und zudem hygroskopisch. Es wurde daher zuerst das reine $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ geschmolzen und so das Kristall-

1) L. Vegard, Vidensk. Selsk. Skr. Oslo Nr. 6, S. 27. 1921.

wasser vertrieben, die Schmelze in einen Wärmeofen hineingestellt und luftdicht in einen Behälter eingeschlossen. Dieser Behälter wurde dann gewogen und, nachdem ich in dem Wärmeofen eine passende Menge herausgenommen hatte, nochmals gewogen.

§ 3. Die Röntgenanalyse wurde nach der Pulvermethode von Debye-Scherrer mit einer Röntgenröhre mit Eisenantikathode vorgenommen. Für die Reihen $Ba(NO_3)_2$ — $Ca(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$ — $Ca(NO_3)_2$ wurden die Präparate wegen des hygroskopischen Verhaltens des $Ca(NO_3)_2$ in sehr dünnwandige Kapillarröhren von Lithium-Beryllium-Borat-Glas luftdicht eingefüllt. Die Röntgendiagramme für die untersuchten Systeme sind in der Tafel zusammengestellt. Eine Erklärung zur Tafel ist am Ende dieses Berichtes zu finden.

Das System $Ba(NO_3)_2$ — $Sr(NO_3)_2$.

(Reihe A der Tafel.)

§ 4. Die Reihe $Ba(NO_3)_2$ — $Sr(NO_3)_2$ wurde zuerst untersucht. Zur Ausrechnung der Gitterdimensionen wurden nur die stärksten und schärfsten Linien verwertet. Tab. I gibt die Ausrechnung der Seitenlänge der Elementarzelle, und die Kurve in Fig. 1 zeigt die gefundenen Mittelwerte von a als Funktion von dem in Molprozent angegebenen Mischungsverhältnis. Wie man sieht, ist das Additivitätsgesetz genau erfüllt, was zu erwarten war, da beide Komponenten dem kubischen System angehören. Da die gewählten Mischungsverhältnisse sehr nahe beieinander liegen, darf man schließen, daß die beiden Stoffe »eine lückenlose Reihe« von Mischkristallen bilden. Die Ionenradien der Ba und Sr sind 1,43 Å bzw. 1,27 Å. Die Differenz 0,16 Å ist also nicht so groß, daß die Grenze der Mischbarkeit erreicht würde. Es ist aber anzunehmen, daß sie für das Auftreten einer »Mikrozerstörung« genügend groß ist, weil bei einem Vergleich der Filme der Mischkristalle mit denen der reinen Komponenten eine deutliche Abnahme der Linienintensität wahrgenommen wird, die um so größer ist, je größer die Indizes der Linien sind. Ich habe keine Intensitätsmessungen vornehmen können, kann also die Größe der auftretenden »Mikrozerstörung« nicht genau angeben. Der Effekt ist jedoch deutlich zu erkennen. Nehmen wir an, daß das Anpassungsvermögen der Atome unendlich klein ist, so gibt die rechnerische Methode Vegards¹⁾ für die Linien (3 1 1), (5 3 1) und (6 4 2) die relativen Intensitäten 0,98 bzw. 0,96 bzw. 0,94. Diese Intensitätsherabsetzungen könnten wohl

1) Vidensk. Selsk. Skr. Oslo, Nr. 6, S. 25. 1921.

mit den beobachteten verglichen werden, obschon wir deswegen nicht sagen können, daß das Anpassungsvermögen der Atome gleich Null ist. Die Linienbreite war auch ein wenig vergrößert, wie die Messungen mittels eines Kathetometers zeigten, die eine Verbreiterung von rund 10% ergaben.

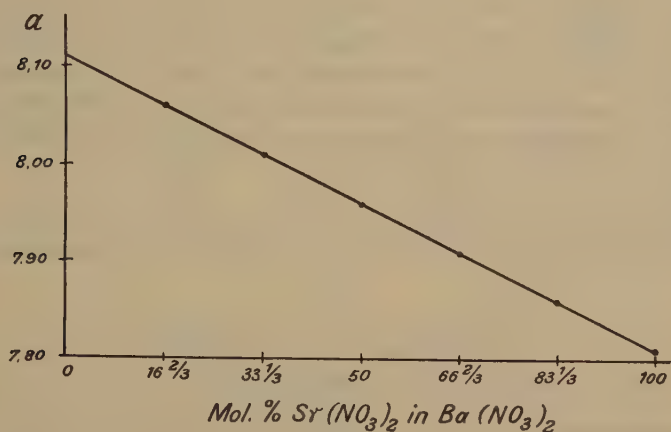


Fig. 1.

Tabelle I.

Indizes	Molprocente $Sr(NO_3)_2$ in $Ba(NO_3)_2$				
$h_1 h_2 h_3$	16 $\frac{2}{3}$ %	33 $\frac{1}{3}$ %	50%	66 $\frac{2}{3}$ %	83 $\frac{1}{3}$ %
3 1 1	8,062 Å	8,014 Å	7,968 Å	7,905 Å	7,860 Å
2 2 2	8,054	8,010	7,964	7,908	7,863
3 3 1	8,052	8,006	7,952	7,909	7,854
4 2 0	8,058	8,006	7,951	7,909	7,859
4 2 2	8,059	8,011	—	7,910	7,857
3 3 3	8,060	8,010	7,966	7,908	7,859
4 4 0	8,066	8,006	—	7,905	7,863
5 3 1	8,061	8,013	7,959	7,905	7,860
4 4 2	8,059	8,012	7,960	7,910	7,865
5 3 3	8,056	8,008	7,956	7,909	7,859
6 2 2	8,058	8,006	7,955	7,911	7,862
Mittelwert	8,058 Å	8,009 Å	7,959 Å	7,908 Å	7,860 Å

Das System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.
(Reihe B der Tafel.)

§ 5. Tab. II gibt die Ausrechnung der Gitterdimensionen, und die Kurve der Fig. 2 zeigt die mittleren a -Werte als Funktion vom Mischungsverhältnis für das System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Das Additivitätsgesetz ist genau erfüllt, und dieses Paar bildet auch »eine lückenlose Reihe« von Mischkristallen. Der Ionenradius des Ca ist $1,06 \text{ \AA}$. Die Differenz zwischen den Ionenradien der Sr und Ca ist $0,21 \text{ \AA}$, also größer als die Differenz zwischen den Ionenradien von Sr und Ba , und das Auftreten einer »Mikrozerstörung« wäre deshalb auch bei dieser Reihe

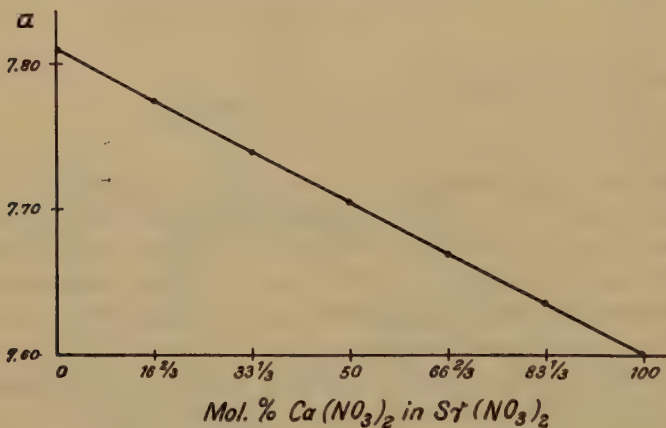


Fig. 2.

zu erwarten. Bei einem Vergleich zwischen den Filmen der Mischkristalle und denen der reinen Komponenten müssen wir darauf Rücksicht nehmen, daß gleichbezahlte Linien in den Spektren der reinen Komponenten ungleich stark sind, indem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ schwache und diffuse Linien für großen Ablenkungswinkel besitzt. Die Intensität derjenigen Linien, die in den Spektren der Komponenten ungleich stark sind, wird dann vom Mischungsverhältnis abhängen, und es ist schwer zu entscheiden, ob eine Intensitätsabnahme wegen einer eventuellen »Mikrozerstörung« vorliegt. Wir sehen aber, daß bei 50% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ die Linien stärker diffus sind als die Linien des reinen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Dies ist wohl ein Zeichen dafür, daß wir auch bei dieser Reihe eine »Mikrozerstörung« der Gitterzelle anzunehmen haben. Eine Zunahme der Breite der scharfen Linien konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Tabelle II.

Indizes	Molprocente $Ca(NO_3)_2$ in $Sr(NO_3)_2$				
	$16\frac{2}{3}\%$	$33\frac{1}{3}\%$	50%	$66\frac{2}{3}\%$	$83\frac{1}{3}\%$
3 1 1	7,771 Å	7,741 Å	7,711 Å	7,669 Å	7,639 Å
2 2 2	7,777	7,737	7,709	7,668	7,635
4 0 0	7,772	7,738	7,704	7,669	7,636
3 3 1	7,771	7,738	7,700	7,670	7,639
4 2 0	7,778	7,737	7,707	7,670	7,631
4 2 2	7,776	7,743	7,708	7,674	7,633
3 3 3	7,779	7,739	7,701	7,671	7,632
4 4 0	7,774	7,740	7,702	7,668	7,635
5 3 1	7,774	7,744	7,705	7,666	7,634
Mittelwert	7,775 Å	7,740 Å	7,705 Å	7,669 Å	7,635 Å

Das System $Ca(NO_3)_2$ — $Ba(NO_3)_2$.

(Reihe C der Tafel.)

§ 6. Tab. III gibt die Ausrechnung der Gitterdimensionen, und die Kurve Fig. 3 zeigt die mittleren a -Werte als Funktion des Mischungsverhältnisses für das System $Ca(NO_3)_2$ — $Ba(NO_3)_2$. Wir sehen, daß

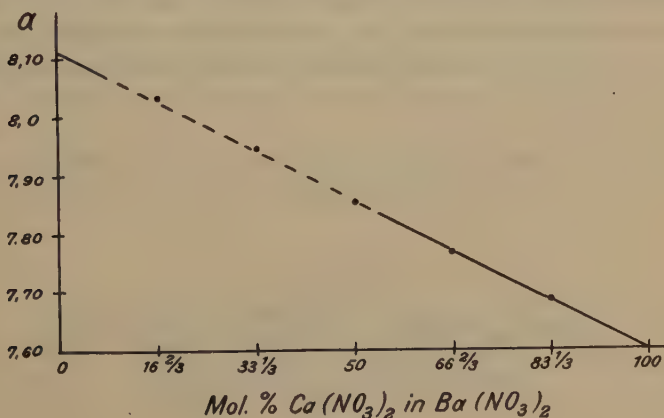


Fig. 3.

das Additivitätsgesetz erfüllt ist. Bei den Mischungsverhältnissen $16\frac{2}{3}\%$ und $33\frac{1}{3}\%$ $Ca(NO_3)_2$ in $Ba(NO_3)_2$ sind allerdings die Linien so schwach und so diffus, daß nur sehr wenige Linien für die Ausrechnung der Gitterdimensionen verwendbar sind. Bei $33\frac{1}{3}\%$ waren nur die zwei

Tabelle III.

Indizes	Molprocente $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$				
$h_1 h_2 h_3$	16 $\frac{2}{3}$ %	33 $\frac{1}{3}$ %	50%	66 $\frac{2}{3}$ %	83 $\frac{1}{3}$ %
3 1 1	8,030 Å	7,952 Å	7,857 Å	7,771 Å	7,683 Å
2 2 2	8,025	7,938	7,862	7,772	7,683
4 0 0	—	—	7,856	7,772	7,683
3 3 1	8,029	—	7,855	7,770	7,689
4 2 0	8,026	—	7,859	7,768	7,688
4 2 2	—	—	—	7,770	7,684
3 3 3	—	—	—	7,771	7,686
4 4 0	—	—	—	7,768	7,687
5 3 1	—	—	7,844	7,772	7,688
Mittelwert	8,027 Å	7,945 Å	7,856 Å	7,770 Å	7,686 Å

sonst starken Linien (3 1 1) und (2 2 2) gerade noch meßbar und die gefundenen Dimensionen sind entsprechend unsicher. Die Intensitätsabnahme, die Breite und der diffuse Charakter der Linien sind am größten auf dem Diagramm für 33 $\frac{1}{3}$ % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, etwas geringer auf demjenigen für 16 $\frac{2}{3}$ %. Die größte Verwischung der Linien muß dann für eine Zusammensetzung zwischen 16 $\frac{2}{3}$ % und 33 $\frac{1}{3}$ %, näher der letzteren, vorliegen. In Fig. 4 ist der Grad der Verwaschenheit der Linien in den Röntgendiagrammen veranschaulicht. Die Abszisse gibt die Mischungsverhältnisse, die Ordinate ein Maß für den Grad der Linienverwaschenheit.

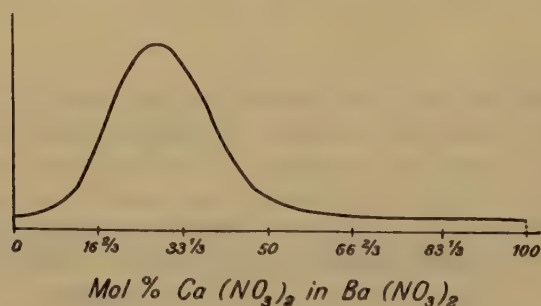


Fig. 4.

Wie aus der Figur ersichtlich ist, haben die Untersuchungen ergeben, daß Ba leichter in das Gitter des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ als Ca in dasjenige des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ eintreten kann, oder mit anderen Worten: Die Störung des Gitters erfolgt am stärksten, wenn Ca in das Gitter des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ eintritt.

Mit Hilfe der erwähnten Formel von Vegard berechnen wir in diesem Falle für die relative Herabsetzung der Intensitäten die Werte 0,96, 0,88, 0,83 für die drei Linien (3 1 1), (5 3 1) und (6 4 2). Diese Formel setzt zwar voraus, daß die Atome sich nicht aneinander anpassen können, gilt aber nur für eine bestimmte näher angegebene Art der »Mikrozerstörung«, die darin besteht, daß die Atomzentren über die Netzkpunkte eines Würfels der Seitenlänge $a = a_1 - a_2$ gleichmäßig verteilt sind, wo a_1 und a_2 die Seitenlängen der Elementarwürfel der beiden Komponenten bezeichnen.

Unsere Ergebnisse zeigen daher, daß, wenn das System etwa 15–45 Mol. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ enthält, die Mikrozerstörung eine viel weitgehendere ist als diejenige, welche der von Vegard entwickelten Formel entspricht. Die Tatsache, daß die Lage der Linien für den ganzen Mischungsbereich dem Vegardschen Additivitätsgesetz gehorcht, könnte darauf deuten, daß zwar vollständige Mischbarkeit vorliegt, daß aber, besonders in dem Bereich in der Umgebung von etwa 28 Mol. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ eine tiefgehende »Mikrozerstörung« auftritt.

Wahrscheinlich sind aber die Versuchsergebnisse so zu deuten, daß begrenzte Mischbarkeit vorliegt, und daß die Systeme in der Umgebung von 28% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in zwei Mischsysteme mit großer »Mikrozerstörung« zerfallen. Jede Linie auf den Röntgendiagrammen sollte daher eigentlich Dublettstruktur zeigen, aber unsere Untersuchung gibt keine Andeutung einer solchen. Die Zusammensetzung der zwei Mischsysteme muß daher so wenig verschieden sein und die Breite und der diffuse Charakter der einzelnen Reflektionsmaxima so groß, daß die Maxima nicht getrennt erscheinen, sondern sich zu einem Hauptmaximum zusammensetzen (vgl. Nr. 5 und 6 Reihe Ca der Tafel). In Fig. 5 sind die zwei Maxima und das Hauptmaximum angegeben.

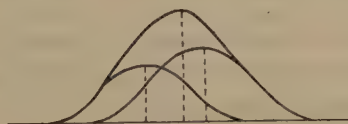


Fig. 5.

Die Intensitäten der zwei Maxima müssen so verteilt sein, daß das Hauptmaximum gerade die Lage bekommt, welche dem Vegardschen Additivitätsgesetz entspricht. Bei der Kurve der Fig. 3 ist die Strecke mit begrenzter Mischbarkeit gestrichelt.

Zusammenfassung.

Die Reihen $Ba(NO_3)_2$ — $Sr(NO_3)_2$ und $Ca(NO_3)_2$ — $Sr(NO_3)_2$ geben Mischkristalle bei allen Mischungsverhältnissen, und das Vegardsche Additivitätsgesetz ist genau erfüllt. Wir müssen annehmen, daß eine »Mikrozerstörung« auftritt, die sich in der Breite und Intensität der Linien auswirkt.

Für die Reihe $Ca(NO_3)_2$ — $Ba(NO_3)_2$ ist das Additivitätsgesetz für alle meßbaren Linien erfüllt. Die Differenz zwischen den Ionenradien der Ba und Ca ist aber so groß und das Anpassungsvermögen wohl so klein, daß die Grenze der Mischbarkeit gerade erreicht und für ein gewisses kleines Intervall wahrscheinlich eben überschritten wird. Die größte Mikrozerstörung findet in der Umgebung von 28 Mol% Ca statt.

Am Schluß möchte ich meinem Lehrer, Herrn Professor L. Vegard, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und der mich auch sonst mit Rat und Hilfe vorzüglichst unterstützt hat, meinen besten Dank aussprechen.

Erklärung zu Tafel 2.

Reihe A: $Ba(NO_3)_2$ — $Sr(NO_3)_2$		Reihe B: $Ca(NO_3)_2$ — $Sr(NO_3)_2$	
Nr. 1	— 0 % $Sr(NO_3)_2$ in $Ba(NO_3)_2$	Nr. 1	— 0 % $Ca(NO_3)_2$ in $Sr(NO_3)_2$
Nr. 2	— 16 $\frac{2}{3}$ % $Sr(NO_3)_2$ „ $Ba(NO_3)_2$	Nr. 2	— 16 $\frac{2}{3}$ % $Ca(NO_3)_2$ „ $Sr(NO_3)_2$
Nr. 3	— 33 $\frac{1}{3}$ % $Sr(NO_3)_2$ „ $Ba(NO_3)_2$	Nr. 3	— 33 $\frac{1}{3}$ % $Ca(NO_3)_2$ „ $Sr(NO_3)_2$
Nr. 4	— 50 % $Sr(NO_3)_2$ „ $Ba(NO_3)_2$	Nr. 4	— 50 % $Ca(NO_3)_2$ „ $Sr(NO_3)_2$
Nr. 5	— 66 $\frac{2}{3}$ % $Sr(NO_3)_2$ „ $Ba(NO_3)_2$	Nr. 5	— 66 $\frac{2}{3}$ % $Ca(NO_3)_2$ „ $Sr(NO_3)_2$
Nr. 6	— 83 $\frac{1}{3}$ % $Sr(NO_3)_2$ „ $Ba(NO_3)_2$	Nr. 6	— 83 $\frac{1}{3}$ % $Ca(NO_3)_2$ „ $Sr(NO_3)_2$
Reihe C: $Ca(NO_3)_2$ — $Ba(NO_3)_2$			
Nr. 1	— 0 % $Ba(NO_3)_2$ in $Ca(NO_3)_2$		
Nr. 2	— 16 $\frac{2}{3}$ % $Ba(NO_3)_2$ „ $Ca(NO_3)_2$		
Nr. 3	— 33 $\frac{1}{3}$ % $Ba(NO_3)_2$ „ $Ca(NO_3)_2$		
Nr. 4	— 50 % $Ba(NO_3)_2$ „ $Ca(NO_3)_2$		
Nr. 5	— 66 $\frac{2}{3}$ % $Ba(NO_3)_2$ „ $Ca(NO_3)_2$		
Nr. 6	— 83 $\frac{1}{3}$ % $Ba(NO_3)_2$ „ $Ca(NO_3)_2$		

Eingegangen den 26. Dezember 1934.

Die Gleitfläche als Ursache gewisser Verzerrungen am Kalkspat.

Von

O. Mügge in Göttingen.

(Mit 7 Textfiguren und 1 Tafel.)

Inhalt: Die Verzerrung von nach einer Fläche (01 $\bar{1}$ 2) tafligen Kristallen von Andreasberger Kalkspaten wird erklärt durch die Annahme, daß ihre (mechanisch) nach (01 $\bar{1}$ 2) verzwillingten Teile durch Lösung entfernt und die zwischenliegenden übriggebliebenen, meist voneinander isolierten Teile jeder zu einem selbständigen nach einer Fläche (01 $\bar{1}$ 2) tafligen Kristall mit (10 $\bar{1}$ 0), (40 $\bar{4}$ 1), (02 $\bar{2}$ 1) (ca.) als Randflächen ausheilten. Diese Erklärung wird unterstützt durch wie »zersägt« aussehende Skalenoeder (21 $\bar{3}$ 1) von Auerbach a. d. B., denen Zwillingslamellen nach (01 $\bar{1}$ 2) in den ausgesägten Teilen ebenfalls wie den Tafeln von Andreasberg vollständig fehlen, während ihr nicht angesägter Kern noch solche enthält, und zwar nur nach jener Fläche (01 $\bar{1}$ 2), die den »Sägeschnitten« parallel zieht. Durch diese Annahme finden auch die auffälligen Formen anderer Kristalle von Andreasberg ihre Erklärung, die sich aus zahlreichen Tafeln nach (0001) (mit (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) u. a. Randflächen) so zu einer Treppe aneinander reihen, daß ihre Steigung (d. i. ihre Neigung zur horizontal gedachten Basis) genau der Neigung 01 $\bar{1}$ 2 $^{\wedge}$ 0001 entspricht und die zu diesem (01 $\bar{1}$ 2) senkrechte (2 $\bar{1}$ 10) sämtlicher Täfelchen im selben Niveau liegt. — Versuche an Doppelspat bestätigen seine größere Angreifbarkeit auf den der Schiebungsrichtung parallelen Spaltflächen längs den Spuren der Zusammensetzungsfläche seiner (künstlichen) Zwillinge. — Ähnliche Vorgänge an anderen Mineralien.

Unter den zahlreichen großen Stufen von Andreasberger Kalkspaten der hiesigen Sammlung war schon lange eine aufgefallen, deren Kristalle in ihrem Habitus von allen sonst von Andreasberg bekannt gewordenen durchaus abwichen. Es sind Tafeln, z. T. in einer Richtung lang gestreckt (bis 70 mm), dabei bis 25 mm breit und nur etwa bis 5 mm dick, die meisten aber nur etwa 20 mm lang und breit. Es fällt sofort auf, daß meist mehrere solche Tafeln nebeneinander sitzen mit annähernd parallelen Tafelflächen, oft nur 1—2 mm voneinander entfernt, daß aber an anderen Stellen solche Tafeln wieder mit annähernd parallelen, aber fast im gleichen Niveau liegenden Tafelflächen, in ungefähr gerader Linie (bis zu 170 mm!) sich hintereinander reihen, und

daß die Richtung dieser Reihen auf der rd. 650 mm langen und 250 mm breiten und fast 200 mm hohen Stufe mehrfach stark wechselt.

Da bei wiederholten Transporten von der schweren und sehr zerbrechlichen Stufe nicht wenige Tafeln abgebrochen waren, ließ sich über ihre Form folgendes ermitteln.

Die Kristalle sind an allen Stellen tafelig nach 2 Flächen von $e = (01\bar{1}2)$. Diese Fläche e_1 (und ihre Gegenfläche \bar{e}_1) hat die gewöhnliche, oft recht feine, Streifung nach ihrer Höhenlinie und gibt daher am Goniometer einen sehr langen Lichtstreifen ohne deutliches Maximum, dessen Abstand von anderen Flächen der scharf einstellbaren Zone $[10\bar{1}0 : 40\bar{4}1 : 10\bar{1}1]$ aber genau den für $e_1 = (10\bar{1}2)$ geforderten gleich war. In benachbarten Tafeln und parallel hintereinander liegenden war die Streifung parallel und gleich gerichtet. Andere Flächen des nächst stumpferen Rhomboeders e als die Tafelflächen waren im allgemeinen nicht vorhanden (nur in der feineren Skulptur als eine Art Federstreifung unter dem Mikroskop angedeutet). An vielen Stellen tragen die Tafelflächen, gleichsam wie einen Überguß, eine terrassenförmig ansteigende, meist gerundete Fläche, deren beste Reflexe auf $(9.0.9.\bar{1}\bar{3})$ führen. (Eine anscheinend bisher nicht angegebene Form: gem. $10\bar{1}0 : 9.0.9.\bar{1}\bar{3} = 55^\circ 36\frac{1}{2}'$, ber. $55^\circ 40'$). Seltener bedeckt sich die Tafel an ihrem aufgewachsenen Ende mit einer dreiseitigen Pyramide aus 3 Flächen des Rhomboeders $(30\bar{3}2)$, mit Krümmung nach $(20\bar{2}1)$. (Fig. 1.)

Randlich sind die Tafeln (außer von Spaltflächen und unregelmäßigen Verwachsungsflächen mehrerer Individuen) stets begrenzt von

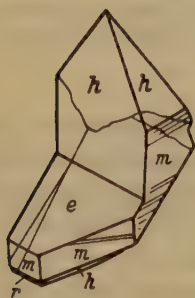


Fig. 1.

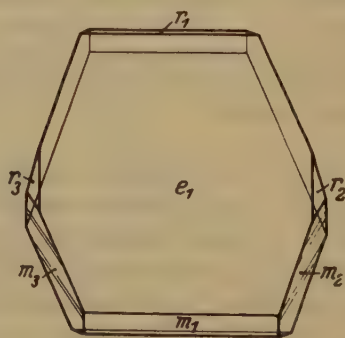


Fig. 2.

Fig. 1. e ($10\bar{1}2$), h ($20\bar{2}1$), m ($10\bar{1}0$). r ($10\bar{1}1$); in der Streifung auf m ist angedeutet ($40\bar{4}1$).

Fig. 2. e_1 ($10\bar{1}2$), m ($10\bar{1}0$), r_1 , r_2 , r_3 ($10\bar{1}1$) (Spaltfläche), ($40\bar{4}1$) in der Streifung auf ($10\bar{1}0$). Typische Form der Tafeln. Projektion auf die Tafelfläche.

($10\bar{1}0$) und ($40\bar{4}1$), letzteres immer nur in Kombinationsstreifung mit ($10\bar{1}0$), beide gut meßbar. Zu diesen treten fast stets noch schmale, nicht meßbare Zurundungen, ungefähr von der Lage ($20\bar{2}1$) (Fig. 2).

In ganz wenigen Exemplaren wurden noch kappenförmige Gebilde beobachtet, die wegen ihres einspringenden Winkels zwischen zwei Flächenpaaren e wie Zwillinge aussehen, es aber nicht sind. An ihnen sind zwei Flächen e groß entwickelt (ebenso ihre Gegenflächen), die dritte nur ganz klein, die Randflächen sind dieselben wie vorher (z. T. Spaltflächen) (Fig. 3). Der zwillingsähnliche Habitus kommt dadurch zu-

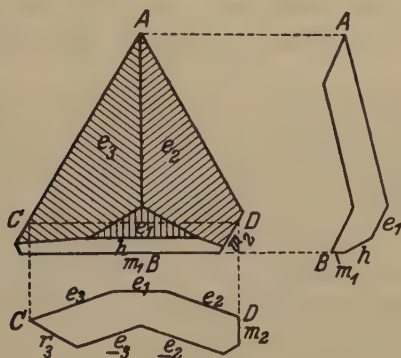


Fig. 3. Scheinbarer Zwilling, mit 2 großen Flächen e_2 und e_3 und einer sehr kleinen e_1 mit ausspringenden Winkeln und deren 3 Gegenflächen mit einspringenden Winkeln. Randlich Flächen von ($10\bar{1}0$) und ($20\bar{2}1$). Projektion auf (0001) und Querschnitte längs AB und CD .

stande, daß der Abstand des e_2 von \bar{e}_2 und ebenso des e_3 von \bar{e}_3 viel kleiner ist als die Breite der Flächen, es ist gewissermaßen ein Komplex von zwei nach je einer Fläche von e tafligen Kristallen in Parallelstellung.

Kristalle vom Habitus der Fig. 1—3 sind m. W. bisher vom Kalkspat nicht beschrieben. Die Ursache für die ungleich große Entwicklung gleichartiger Flächen ist, wenn sie auf vereinzelt Kristalle sich beschränkt, wohl meist eine ganz lokale. Eine solche ist hier, wo nahezu sämtliche Kristalle einer großen Stufe, und alle in derselben Art verzerrt sind, wo diese auch in eigenartiger Weise gruppiert und orientiert sind, nicht anzunehmen. Man wird vielmehr an einen Zusammenhang der sonderbaren Form mit einer Besonderheit der Tafelfläche denken, nämlich ihren Charakter als Gleitfläche.

Die einfachste Erklärung scheint da zu sein, daß hier eben nicht Formen von gewachsenen Kristallen vorliegen, sondern von Teilen

größerer Individuen, die mechanisch längs ihren Gleitflächen zerteilt und dann weiter gewachsen sind, wobei sich jene Formen entwickelten, die auch die nicht zerscherten Kristalle derselben Stufe zeigen. Letztere verschleierten sehr bald die glatten Absonderungsflächen *e*. Es würde sich also um einen ähnlichen Vorgang handeln, wie er bei dem früher¹⁾ beschriebenen Kalkspat von Guanajuato angenommen wurde: der nach einem Flächenpaar von *e* taflige und nach der Schiebungsrichtung lang gestreckte Teil eines Kristalls ist dort nach der Zerschörung nach der Gleitfläche wieder weitergewachsen und wie überzuckert von kleinen Kriställchen der Form (2134), von der 4 Flächen aus der Zone der Schiebungsrichtung als Reste der früheren Form auch noch zu erkennen sind.

Man muß dazu natürlich voraussetzen, daß die großen Kalkspat-individuen der Andreasberger Stufe in ein nachgiebiges Mittel der Gangspalte eingebettet waren; woraus dieses bestand, bleibt aber ganz zweifelhaft. Die Stufe selbst enthält nichts davon. In dem Gitterwerk der Tafeln sitzt nur an ganz vereinzelt Stellen ein wenig einer grauen, leicht zu Körnchen zerreibbaren Masse, in der unter dem Mikroskop Kalkspat, viele Kriställchen von Quarz und wenig Erz (Pyrit ?) zu erkennen ist; andere Minerale, die einen Hinweis auf die Art des Vorkommens geben könnten, fehlen vollständig, nur bemerkt man auf manchen Tafeln feine irisierende Häutchen, anscheinend eines Eisenhydroxyds.

Bei dieser Auffassung über die Entstehung der Tafeln bleibt aber zunächst ein Umstand sehr auffallend, das ist das vollständige Fehlen von Zwillingen und Zwillingslamellen nach der Gleitfläche. Unter den mehreren hundert Kristallen der Stufe wurde auch nicht ein einziger Zwilling derart bemerkt; von den bei der Abscherung sicher entstandenen Zwillingslamellen wäre also keine zu einem größeren, makroskopischen Zwilling ausgewachsen. Auch daß ein Vorgang mehrere Zentimeter große Individuen von spätigem oder auch gut kristallisiertem Kalkspat in viele Platten nach der Gleitfläche zerlegte, ohne daß dabei Zwillingslamellen entstanden, ist schwer vorzustellen. Überall, wo kompakte körnige Kalke stärkeren, durch Faltung, Zerreißen usw. bezeugten Beanspruchungen ausgesetzt waren, sind ihre Individuen von zahllosen Lamellen durchsetzt.

Dazu kommt ein zweites Bedenken: Bei vorsichtiger Handhabung von Meißel und Hammer kann man zwar die Gleitfläche nach Entstehung von Zwillingslamellen freilegen, aber durch Scherung, den in der Natur

1) O. Mügge, N. Jb. Min. 1897 II, 76, Fig. 3.

vorwiegend wirksamen mechanischen Vorgang, ist dies noch niemals gelungen¹⁾).

Man könnte beide Bedenken durch die Annahme zerstreuen wollen, daß die Scherkräfte in diesem Falle (weil streng oder nahezu entgegengesetzt zur Gleitrichtung für Schiebung gerichtet) nur zu Translationen längs e geführt hätten. Daß solche im Kalkspat vor sich gehen können, halte ich sehr wohl für möglich, nicht nur nach e , sondern auch nach c (0001), aber alle Versuche und alle natürlichen Vorkommen weisen darauf hin, daß Translationen nicht ohne vorherige und begleitende einfache Schiebungen vor sich gehen. Man wird daher zu dem Schlusse gedrängt, daß die bei jeder stärkeren Beanspruchung des Kalkspates in der Natur entstehenden Zwillingslamellen in unserer Stufe nachträglich wieder entfernt sein müssen.

Gegenüber den durch und durch verzwilligten, kompakten, körnigen Kalken ist hier zunächst zu betonen, daß es sich in unserem Falle schwerlich um solche handelt. Die Größe der Individuen, ihr sperriges, lockeres Gefüge, das Vorkommen auf Erzgängen in Tonschiefern und Diabas machen das wahrscheinlich. Es steht nichts der Annahme im Wege, daß die Stufe, wie die zahlreichen anderen von Andreasberg, eine Gangfüllung mit ursprünglich wohl begrenzten Kristallen war, die erst nach ihrer Einbettung in eine wenig widerstandsfähige, die Gangspalte füllende Masse Scherungen ausgesetzt war. Wenn die Pressungen sehr langsam zunahmen, also gewissermaßen behutsam angriffen, entstanden in jedem Kristall Lamellen zunächst nach nur einer der 3 Gleitflächen, nämlich der am günstigsten für die Schiebung gelegenen, und auch später fast nur nach dieser, aber in immer neuen Niveaus, weil jede Durchkreuzung von Lamellen, die ja auch die Bildung hohler Kanäle verlangte, auf größeren Widerstand stieß. Auch konnten Stücke, die, wie Fig. 3, Gleitung nach zwei zueinander geneigten Flächen e bezeugen, nur dann entstehen, wenn sich die Gleitflächen nicht durchkreuzten, was also

1) Nach meiner Erfahrung zeichnet sich die künstlich freigelegte Gleitfläche vor der Spaltfläche durch große Glätte aus. Die Spaltfläche, nicht nur bei Kalkspat, sondern auch bei anderen ähnlich vollkommen spaltbaren Mineralien (Steinsalz, Bleiglanz u. v. a.) zeigt fast stets bogige »schlierige« Linien längs denen die Spaltfläche treppenförmig in andere Niveaus tritt, weil die Spaltbarkeit nicht an ein einziges Niveau gebunden ist. Die Trennung nach der Gleitfläche folgt dagegen nur dem einen (oder relativ wenigen) Niveau, in dem Gleitung vor sich gegangen ist. Ähnliches gilt anscheinend auch für freigelegte Translationsflächen, da auch sie im allgemeinen wohl mit Diskontinuitäten verbunden sind; auch sie sind meist glatt, auch wenn sie um f gebogen sind. (Gips, Glimmer, Antimonglanz u. a., wo die Spaltfläche zugleich Translationsfläche ist.)

(neben ihrer großen Zerbrechlichkeit) ihre relative Seltenheit erklärt. Die Zahl der Gleitflächen war wegen geringer Beanspruchung vielleicht nicht groß; aber bei der Größe der Kristalle kamen doch auf die meisten eine ziemliche Anzahl paralleler.

Die beiden Grenzflächen jeder mechanisch entstandenen Zwillingslamelle waren chemischen Angriffen gegenüber weniger widerstandsfähig als andere, von der Umlagerung nicht betroffene Teile, sie konnten also der Auflösung verfallen, ihre Zwischenstücke als tafelige Reste übrigbleiben und zu den jetzt vorliegenden »verzerrten« Kristallen in einer späteren Wachstumsperiode wieder ausheilen.

Durchquerte eine Lamelle einen Kristall nicht vollständig, im Gegensatz zu nahe benachbarten ihr parallelen im selben Kristall, und wurde später herausgelöst, so konnte eine Tafel entstehen, aus der ein Stück wie mit der Säge entfernt scheint (Fig. 4). Daß solche Gebilde nicht

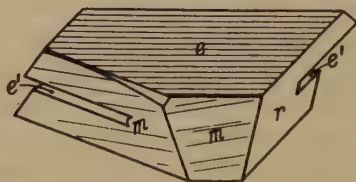


Fig. 4. Eine parallel der Tafelfläche e verlaufende, aber den Kristall nicht ganz durchsetzende Zwillingslamelle ist bei $e'e'$ herausgelöst. Das Stück erscheint wie angesägt.

durch mechanische Abscherung (ohne Instrument) entstehen können, ist klar, daß sie selten sind, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Anwachsstelle solcher Doppeltafel selten der Beobachtung zugänglich ist. Auch am oben erwähnten kappenförmigen Kristall (Fig. 3) können die beiden Flächen e am einspringenden Winkel offenbar nicht durch Abscherung entstanden sein.

Es ist denkbar, daß durch lamellare Verzwillingung und nachherige Entfernung der Teile längs der Zwillingsgrenzen ein größerer Kristall in seinen äußeren, den Lösungen zunächst ausgesetzten Teilen schon ganz in ein Aggregat von Tafeln nach einer (oder mehreren verschieden orientierten) Flächen e zerfallen ist, während sein Kern noch intakt ist und noch notdürftig die ursprüngliche Ordnung der Tafeln stützt. Das ist zwar an der großen Andreasberger Stufe nicht zu sehen, wohl aber an Kristallen aus dem Marmorbruch von Auerbach a. d. Bergstraße,

die der damalige Besitzer Hoffmann der Göttinger Sammlung vor Jahren zum Geschenk machte.

Die Kristalle, Zwillinge nach (0001), waren ursprünglich offenbar Skalenoeder (2131), es sind aber leider dreiseitige Doppelpyramiden daraus gespalten, von denen eine immer noch eine Randkante von 26 cm Länge und eine Höhe von 19 cm hat. Ein besonders interessierendes Stück ist außer von z. T. tief angefressenen, z. T. schwach glänzenden Flächen von (2131) vorwiegend begrenzt von 2 rauen Flächenpaaren der Lage *e*. Es war offenbar von zahlreichen Zwillinglamellen nach diesen durchsetzt, sie sind aber jetzt zum großen Teil herausgelöst, und statt ihrer durchfurchen es tiefe Schnitte (auf 3 cm Breite nicht weniger als 50). Das Stück zerbröckelt daher schon bei unvorsichtigem Anfassen, Fig. 5 zeigt einen solchen Brocken (ca. 1 cm Länge). Die aus der Fläche

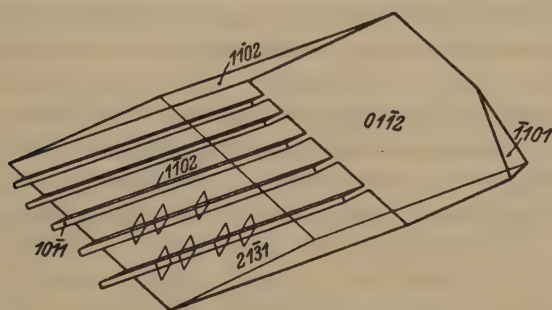


Fig. 5. Ungefähr 1 cm langes Bruchstück von spätem Kalk von Auerbach a. d. Bergstraße. Nach Herauslösung zahlreicher Lamellen parallel (1102) sind ihre Zwischenstücke auf der tief angeätzten Fläche (2131) als dünne Leisten stehengeblieben. Sie sind begrenzt von (1102) und (0112) mit angespaltenen Flächen (1011) und Fortwachsungen der Form (2131), die als spitze Nadelchen ihre Flächen (1102) und deren Gegenflächen in Parallelstellung bedecken. (Vgl. Tafelfig. 1.)

(2131) vorspringenden Leisten sind nicht etwa herausgewachsene Zwillinglamellen, sondern die zwischen den herausgelaugten Lamellen stehengebliebenen Teile, sie sind nicht von ebenen Flächen *e* begrenzt, wie die halbschematische Fig. 5 zeigt, sondern von sehr unebenen, zumal aus ihnen sehr zahlreiche mikroskopische Skalenoedern (2131) in Parallelstellung zum Hauptteil herausgewachsen sind, wie Tafelfig. 1 zeigt. Solche Stückchen wie Fig. 5 sind jetzt ganz frei von Zwillinglamellen, wie denn auch die kleinen skalenoedrischen Fortwachsungen in nur einer Stellung, nicht auch in Zwillingstellung nach *e* beobachtet wurden. Zur besseren Orientierung sind in Fig. 5 auch die

schmalen Spaltflächen ($10\bar{1}1$) angedeutet, längs denen die Leistchen vielfach abgebrochen sind, sie liegen in den Zonen $[\bar{1}101:01\bar{1}2]$ und $[21\bar{3}1:1\bar{1}02]$. Dies Stück von Auerbach zeigt also gewissermaßen einen Teil der großen Andreasberger Stufe in statu nascendi, allerdings mit dem Unterschied, daß die Zwillingslamellen nicht nur einer Fläche e folgten, sondern zweien, und die Fortwachsungen den anderen Umständen gemäß nicht die Form $(10\bar{1}0) \cdot (40\bar{4}1)$ usw. annahmen, sondern die Form der ursprünglichen Kristalle, nämlich $(21\bar{3}1)$. Ein kleineres Skalenoeeder dieser Art zeigt Tafelfig. 2.

Noch auf einigen anderen Stufen von Andreasberg macht sich ein Einfluß der Gleitfläche, wenn nicht in der Form, doch in der Gruppierung ihrer Kristalle bemerkbar. Während die Kombination $(10\bar{1}0) \cdot (0001)$ bekanntlich eine der häufigsten bei Andreasberg ist, in unserer Sammlung in zahlreichen Kristallen, mit z. T. sehr bizarren Anordnungen (namentlich sonderbaren »Parallelverwachsungen«) vertreten, fanden sich nur wenige Stufen mit Kristallen der Form $(11\bar{2}0) \cdot (10\bar{1}0) \cdot (0001)$ und kleinen Flächen $(21\bar{3}1)$. An diesen fiel nun auf, daß sie sich vielfach zu langen schmalen Treppen mit zahlreichen (bis 50) zierlichen Stufen aneinanderreihen, und zwar unter strenger Parallelstellung. Die Treppen haben eine Länge bis zu 8 cm, Breite von 0,5—1,8 cm, Dicke (senkrecht (0001)) 0,3—0,5 cm, Fig. 6 zeigt ein Stück einer solchen, wenig schematisiert und

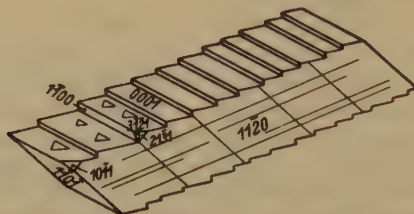


Fig. 6. Stück einer Tafel nach einer Fläche $(10\bar{1}2)$ mit zahlreichen Fortwachsungen der Form $(11\bar{2}0)$ (allen gemeinsam!), $(0001) \cdot (110\bar{1}) \cdot (21\bar{3}1)$ (und anderen Flächen) in Parallelverwachsung und treppenförmiger Anordnung. (Andreasberg.)

etwa zweifach vergrößert. Die Ordnung ist derart, daß zwei gegenüberliegende Flächen $(11\bar{2}0)$ aller »Subindividuen« genau im Niveau liegen, so daß ihre Grenzen nicht im geringsten zu sehen sind; das Verhältnis zwischen Breite und Höhe der Stufen ist so, daß die Steigung der Treppe (bei horizontaler Basis) gleich der Neigung der gemeinsamen (als Kristallfläche nicht vorhandenen) Fläche (1102) zur Basis ist. Zugleich macht sich die Spur dieser Fläche (1102) durch feine Streifen auf der gemein-

samen großen Fläche (11 $\bar{2}$ 0) bemerklich (für ihre Neigung zur angespaltenen (110 $\bar{1}$) wurde gemessen 110,9°, ber. 109°8 $\frac{1}{2}$ '). Von Zwillingslamellen nach (10 $\bar{1}$ 2) ist nichts zu sehen, auch nichts von Zwillingsbildung nach (0001), wie auch aus der (in Fig. 6 sehr vereinfachten) Flächenzeichnung auf (0001) hervorgeht. Unter den vertikalen Flächen der Stufen treten neben der in Fig. 6 allein gezeichneten (1100) auch die anderen Flächen des Prismas erster und zweiter Ordnung auf, an ihren Ecken auch andere Flächen von {21 $\bar{3}$ 1} (von denen (21 $\bar{3}$ 1) in der Zone der [angespaltenen] 10 $\bar{1}$ 1 : 11 $\bar{2}$ 0 liegt.)

Die Parallelität aller Flächen der Treppenstufen ist nahezu vollkommen. Auch die optische Untersuchung durch (11 $\bar{2}$ 0) und Gegenfläche ergab vollkommene kristallographische Homogenität. In der Abgrenzung trüber und klarerer Teile machen sich Anwachsschichten nach (0001) bemerkbar, die mittleren Teile sind klarer; durch Anspaltung nach (110 $\bar{1}$) werden öfter Hohlräume geöffnet, deren ziemlich unregelmäßige Wände im wesentlichen doch nach der Fläche (110 $\bar{2}$) (senkrecht (11 $\bar{2}$ 0)) verlaufen.

Wie bei den Tafeln der erstbeschriebenen großen Stufe von Andreasberg kommt man auch hier zum Schluß, daß die Treppenstufen entstanden durch das Fortwachsen eines nach einem Flächenpaar von *e* taflichen Stückes homogenen Kalkspates, das ähnlich wie dort freigelegt wurde. Die Aufgabe, die den neuen Wachstumsbedingungen angemessenen Formen (0001) · (10 $\bar{1}$ 0) · (21 $\bar{3}$ 1) an die Stelle der Tafelfläche zu setzen, wurde hier so gelöst, daß das neue Wachstum an zahlreichen Stellen der Tafel in ungefähr gleichen Abständen auf ihr begann und so gleichmäßig fortschritt, daß die Steigung der entstehenden Treppe noch Form und Lage des überwachsenen (und auch wohl angelösten) Kernes erkennen läßt.

Wie schon oben bemerkt, findet sich die am Kalkspat von Andreasberg so gewöhnliche Kombination (10 $\bar{1}$ 0) · (0001) öfter in ganz auffälligen Verzerrungen und Gruppierungen, die z. T. auf früher vorhandene, jetzt aber mehr ausgeglichene, treppenförmige Aggregate ähnlich Fig. 6, deuten, z. T. aber weniger zierlich, vielmehr mit unregelmäßigen Stufen von Zentimetern Höhe. Die Übergangsbildungen sind dabei öfter von ganz runden Flächen begrenzt (dabei aber physikalisch homogen, mit ebenen Spaltflächen). Fig. 7 zeigt eine solche Bildung. Auf die dicke und nach ihrer Symmetrielinie lang gestreckte und sehr krummflächige Tafel nach der Gleitfläche, die zahlreiche tiefe Ätzfiguren (mit gestreiften Bodenfläche (110 $\bar{2}$), krummen Randflächen der Säule erster Ordnung, wie in Fig. 7 angedeutet) trägt, ist eine kurze Säule der gewöhnlichen

Form aufgewachsen; die Verbindungssteile zur Gleit tafel sind sehr uneben, z. T. durch Ätzung tief gekerbt, nur (1120) und (3121) und (1101) (Spaltfläche?) sind einigermaßen eben.

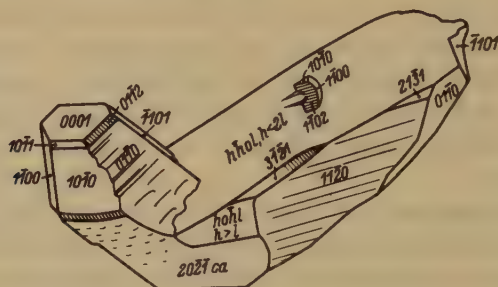


Fig. 7. Große Tafel nach der Gleitfläche begrenzt von (1120) · (2131) · (0110) und krummen Flächen steiler Rhomboeder, mit Fortwachsungen der gewöhnlichen Form (1010) · (0001) usw. (Andreasberg.) Große Ätzgruben auf der großen Tafelfläche mit (1102) als Bodenfläche.

Die Untersuchung der großen Stufe von Andreasberg wurde begonnen in der Vermutung, daß sie vielleicht ein makroskopisches Demonstrationsobjekt für »Regelung« von Kalkspat (durch scherende Bewegung der Gangwände gegeneinander) sei. Ich hoffe gezeigt zu haben, daß die Form ihrer Kristalle nur sehr indirekt auf mechanische Einwirkung zurückgeht; daß sie, nach Gewinnung ihrer jetzigen Form, noch eine Regelung erfuhren, im besonderen in eine für die Gleitung günstige Lage gedreht wurden, scheint bei dem Fehlen von Zwillingslamellierung ebenfalls ausgeschlossen. Die annähernde Parallelität dicht nebeneinander oder hintereinander liegender Tafeln beruht wesentlich auf ihrem Ursprung aus demselben zerteilten großen Kristall. Reste von solchen, nun z. T. oben von einer Fläche e wie abgeschnitten, sind nur selten am Grunde der Stufe der Beobachtung zugänglich und sind wesentlich von sehr krummen Flächen eines steilen Rhomboeders und (1010) begrenzt.

Bei den Andreasberger und auch den Auerbacher Kalkspaten muß gegenüber den mehr oder minder geschieferten derben Kalksteinen namentlich auffallen, daß sich Lösungseinflüsse stärker geltend machen, so daß Zwillingslamellen, die z. B. auch im körnigen Kalk von Auerbach reichlich vorhanden sind, hier fehlen. Es liegt das vielleicht an der Temperatur und namentlich der Zusammensetzung der Lösungen, die in dem die Kristalle auf den Gangwänden umgebenden Medium zirkulierten. Während die auf den feinen Spalten der körnigen Kalke umlaufenden

wohl nahezu neutral waren, oder ihren sauren Charakter schon in geringer Entfernung von der Grenze des Kalkes einbüßten, waren jene auf den Gangspalten von Andreasberg nach den begleitenden geschweiften Erzen und ihren Oxydationsprodukten zu urteilen, wohl jedenfalls sauer; dasselbe gilt in schwächerem Maße wohl auch von Auerbachs Hohlraumsfüllungen. Diese Gewässer konnten also den Kalkspat nicht nur lösen und Träger einer Umkristallisation sein, sondern mußten ihn zersetzen, wobei dann die am leichtesten zugänglichen, mechanisch gelockerten und verzwilligten Teile zuerst zum Opfer fielen.

Während so die chemischen Vorgänge in körnigen Kalken bei ihrer Regelung gegenüber denen auf Gängen anscheinend zurücktreten, bedürfen die mechanischen m. E. noch näherer Untersuchung. Einfache Schiebungen gestatten nur Bewegungen von bestimmter Größe, nicht mehr noch minder. Eine Verlängerung eines Kalkspatkornes in der Gleitrichtung tritt dabei im allgemeinen nicht ein und insofern wird einfache Schiebung zu der gewöhnlich beobachteten Streckung des Gesteins nicht beitragen, sie wird erst möglich, wenn Translation eintritt, deren Betrag beliebig groß werden kann und auch Umbiegung der Ebenen T in die Bewegungsrichtung gestattet. Nun ist es zwar sehr wohl möglich, daß Kalkspat längs seinen Gleitflächen in der zur einfachen Schiebung entgegengesetzten Richtung auch Translationen eingeht (ähnlich wie $BaBr_2 \cdot 2 H_2O$), aber vielleicht ist diese Translation (was bei $BaBr_2 \cdot 2 H_2O$ nicht der Fall ist) an die Niveaus der Gleitflächen für einfache Schiebung, d. h. an die Grenzflächen der Zwillinge nach e gebunden, da hier die Kohäsionsverhältnisse zweifellos andere sind als außerhalb dieser Grenzen (wie ja schon daraus hervorgeht, daß man nur hier Absonderung nach e bewirken kann). Es würde sich dann also am Kalkspat nur um Translationsfähigkeit im Gefolge und im Niveau einfacher Schiebungen handeln.

Dafür läßt sich geltend machen, daß es bisher niemals gelungen ist, reine Translation am Kalkspat hervorzurufen (auch nicht durch erhebliche Scherkräfte, deren Sinn dem bei einfachen Schiebungen entgegengesetzt ist). Wenn man dagegen durch starke Beanspruchung zahllose Zwillingslamellen hervorruft, beobachtet man fast stets kräftige unelastische Krümmungen, und zwar um eine Richtung f , die in der Gleitebene e senkrecht zur Richtung der einfachen Schiebung liegt¹⁾. Eine solche unelastische Biegung ist aber an Kristallen bisher nur in Verbindung mit Translation bekannt. Diese Biegung ist allerdings kein so sicheres

1) N. Jb. Min. 1898 I, 120—122.

Merkmal wie die Translationsstreifung, die aber am Kalkspat leider durch die Zwillingstreifung völlig verdeckt wird. Vielleicht ist es möglich, am Kalkspat trotz feinsten Zwillinglamellierung Translation nach (01 $\bar{1}$ 2) röntgenographisch nachzuweisen.

Daß Zwillinge nach (01 $\bar{1}$ 2) zu dieser Ebene symmetrisch und in spiegelbildlicher Lage sind, braucht für das Diskontinuum nicht zu gelten; welche Lage ihre Zusammensetzungsfläche hier hat, ist nicht bekannt. Nach den Dimensionen der CO_3 - und Ca -Ionen ist aber sicher, daß bei der Zwillingbildung längs der Grenzfläche erhebliche Änderungen ihrer Abstände von den in Ruhe gebliebenen eintreten und bestehen bleiben werden. Daß diese auch die chemischen Umsetzungen beeinflussen, ist leicht durch den Versuch zu bestätigen.

Bei der Herstellung von Zwillingen sind die Spuren der Zusammensetzungsfläche auf den in der Zone der Schiebungsrichtung liegenden Spaltflächen im auffallenden Licht nicht zu sehen. Nach viertägiger Behandlung mit sehr verdünnter kalter Salzsäure (0,2 g HCl auf 1000 g H_2O) war die Grenze schon deutlich, nach 16 Tagen erschien sie als flache Rinne, nach 5 Monaten als tiefe Rinne, wie sie die Tafelfig. 3 zeigt, während die übrigen Teile derselben Fläche viel weniger tiefe Ätzfiguren zeigten.

In der Natur werden eher Angriffe durch kohlensaure oder schwefelsaure Lösungen in Frage kommen, aber auch dann werden die entstehenden Produkte leicht entfernt werden und der Angriff also weitergehen können. Anders wird es sein bei Silikaten mit Zwillinglamellen oder Translationslamellen. Hier sind die entstehenden Zersetzungsprodukte meist nicht leicht löslich und werden sich längs den Lamellengrenzen anhäufen und einen vollkommenen Zerfall in dünne Blättchen verhindern. Dahin gehören anscheinend die Diagenese mit ihren Neubildungen auf den Absonderungsflächen (400), ebenso rhombische Pyroxene; ferner gewisse, besonders fein verzwillingte basische Plagioklase skandinavischer und Odenwälder Gabbros mit ihren zahllosen Einschlüssen längs den Zwillingsgrenzen¹⁾. Ferner ist beim Titaneisen vielfach zu erkennen, wie seine Umbildung zu Leukoxen namentlich den Lamellen nach (10 $\bar{1}$ 1) folgt, so daß schließlich nur noch dünne Lamellen nach (10 $\bar{1}$ 1) übrigbleiben²⁾. Endlich ist daran zu erinnern, daß auch beim Ätzen von Bergkristall die Grenze der Zwillinge nach (10 $\bar{1}$ 0) oft durch einen Ätzgraben bezeichnet wird³⁾.

1) Vgl. Rosenbusch-Mügge, Physiogr. I, 2, Taf. 27, Fig. 2.

2) Das., Taf. 7, Fig. 6.

3) Zbl. Min. 1921, 643, Anm. 4.

Erklärung zu Tafel 3.

Fig. 1. Kleine Fortwachsungen der Form (21 $\bar{3}$ 1) in Parallelstellung zum Hauptkristall (von etwa 18 cm Größe) auf seinen bloßgelegten Gleitflächen (01 $\bar{1}$ 2) im Kalkspat der (abgeätzten) Form (21 $\bar{3}$ 1) von Auerbach a. d. Bergstraße. (Vergr. 18.)

Fig. 2. Skalenoeeder (21 $\bar{3}$ 1) von Auerbach a. d. Bergstraße mit Einschnitten parallel einer Fläche (01 $\bar{1}$ 2). Das ca. 10 cm hohe Stück ist unten von Spaltflächen begrenzt, oben durch Flächen (21 $\bar{3}$ 1), die stark angeätzt, aber noch gut erkennbar sind. Der Kern zeigt Lamellierung nach nur einer Fläche (01 $\bar{1}$ 2); die Einschnitte verlaufen nur nach derselben Fläche, sie sind 5—10 mm tief, 0,3—1 mm breit, während die zwischen ihnen stehengebliebenen Teile bis zu Papierdünne sinken. Von solchen Schnitten zählt man etwa 60. Die stehengebliebenen Teile zwischen den Einschnitten sind z. T. noch von (21 $\bar{3}$ 1) begrenzt, von verschobenen Flächen dieser Form fehlt jede Spur, z. T. sind sie aber abgebrochen und namentlich dann von jener Spaltfläche begrenzt, die der Gleitfläche gegenüberliegt. Es ist charakteristisch, daß auch hier keine Spur von durch Gleitung deformierten Teilen vorhanden ist, die verschobenen Teile sind vollständig entfernt. Das erklärt sich daraus, daß die Zwillingslamellen nur sehr dünn waren (auf der der Gleitfläche gegenüberliegenden Spaltfläche am unteren Ende des Kristalls sind sie ebenfalls erheblich unter 0,1 mm), der Betrag der Abätzung ist recht beträchtlich. (Vergr. $\frac{1}{2}$.)

Fig. 3. Rinnen längs der Spur von Gleitflächen auf einer derjenigen Spaltflächen, die der Gleitrichtung parallel laufen (und anfänglich auf dieser unsichtbar waren), von sehr verdünnter Säure (0,2 g HCl auf 1000 g H_2O) in 5 Monaten eingätzt. (Vergr. 20.)

Eingegangen den 24. Dezember 1931.

Die Kristallstruktur des Lewisit.

Von

F. Machatschki und O. Zedlitz in Tübingen.

Zusammenfassung. An dem Originalmaterial von E. Hussak und G. T. Prior wurde durch Drehkristall- und Pulveraufnahmen die strukturelle Identität des Lewisit mit dem Romeit, der der Pyrochlorreihe angehört, nachgewiesen. Die Gitterkonstante des Lewisit ergab sich zu $a = 10,269 \pm 0,008 \text{ \AA}$. Die in den Pulveraufnahmen des Lewisit im Vergleich zu jenen des Romeit allgemein zu beobachtende Schwächung der Intensität der Reflektionen von Netzebenen mit ungeraden Indizes entspricht der aus der Analyse von Prior hervorgehenden teilweisen Substitution von Sb^{+5} durch Ti^{+4} . Die Struktur des Lewisit verlangt die Formel $(Ca, Fe, Na)_2 (Sb, Ti)_2 (O, OH)_7$.

Das Material für eine erste Drehkristallaufnahme um [110] wurde uns in Form eines winzigen Oktaeders freundlicherweise von dem Vorstand der Mineralog. Abteilung des Britischen Museums, Herrn Dr. L. J. Spencer, F. R. S., zur Verfügung gestellt; das Oktaeder gehörte zu dem Originalmaterial, das der Untersuchung von Hussak und Prior über die Formel und Eigenschaften des Lewisit zugrunde lag¹⁾.

Für die Herstellung von Pulveraufnahmen wurden einige wenige Lewisitkriställchen von der Firma Dr. F. Krantz in Bonn erworben; sie entstammten ebenfalls den ursprünglichen Aufsammlungen von E. Hussak. Auch von diesen Lewisitoktaedern wurden Drehkristallaufnahmen gemacht.

Wir legten besonders Gewicht auf die Herkunft des Materials, da es von vornherein ausgeschlossen erschien, daß wir die für eine exakte chemisch-analytische Identifizierung notwendige Materialmenge beschaffen könnten.

Die Ausmessung der Drehkristallaufnahmen, die sich als gleichartig mit jenen des Romeit und Schneebergit erwiesen, ergab Tab. I:

1) Min. Mag. 11, 80—83. 1895.

Tabelle I.

Drehkristallaufnahme von Lewisit um [110].

Kameradurchmesser 64,7 mm. Cu-Strahlung.

Nr.	Schichtlinien- Abstand $2e$	d	I [110]	I (Mittelwert)
α I	14,0	7,21	7,21	} 7,24
β II	26,8	$3,625 \times 2$	7,25	
α II	30,3	$3,62 \times 2$	7,24	
α III	53,8	$2,40 \times 3$	7,20	
β IV	71,7	$1,81 \times 4$	7,24	
α IV	102,8	$1,83 \times 4$	7,32	

Daraus berechnet sich a zu $10,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$ $\left(a = \frac{2 I [110]}{\sqrt{2}} \right)$.

In den Pulveraufnahmen wurden die in der Tab. II zusammenge-
stellten Linien gefunden.

Tabelle II.

Linienverzeichnis der Pulveraufnahme von Lewisit.

Kameradurchmesser 57,3 mm. Cu-Strahlung.

Lewisit							Romeit	
$2d-s$	$\theta_{\text{kor.}}$	$\sin^2 \theta$	$Q \cdot$ $(h^2 + k^2 + l^2)$ $\cdot 10^6$	Indiz.	Intensität		Intensität	
					ge- schätzt	be- rechnet	ge- schätzt	be- rechnet
27,4	27,1	0,05489	12×4574	β 222	(2—3)	—	$1\frac{1}{2}$	—
29,0	28,7	0,06143	11×5584	α 311	2	81	2	163
30,4	30,1	0,06742	12×5618	α 222	8	342	7	520
31,6	31,3	0,07277	16×4548	β 400	$(\frac{1}{2})$	—	$\frac{1}{2}$	—
35,3	35,0	0,09042	16×5651	α 400	3	72	2	145
—	—	—	—	α 331	—	1	$\frac{1}{2}$	15
45,5	45,2	0,14768	32×4615	β 440	(2—3)	—	1	—
46,0	45,8	0,15142	27×5608	α 333, 511	$\frac{1}{2}$	59	1	117
—	—	—	—	β 531	—	—	$\frac{1}{2}$	—
50,7	50,4	0,18129	32×5663	α 440	10	534	9	755
53,1	52,9	0,19840	35×5607	α 531	$\frac{1}{2}$	58	$1\frac{1}{2}$	143
53,7	53,4	0,20189	44×4588	β 622	(2)	—	$1\frac{1}{2}$	—
56,0	55,8	0,21896	48×4560	β 444	$(\frac{1}{2})$	—	$\frac{1}{2}$	—
—	—	—	—	α 533	—	53	1	99
60,0	59,7	0,24774	44×5630	α 622	10	571	10	876
63,1	62,8	0,27145	48×5655	α 444	4	131	3	214
65,1	64,8	0,28711	51×5629	α 711, 551	$1\frac{1}{2}$	76	2	156

Tabelle II (Fortsetzung).

Lewisit							Romeit	
$2d-s$	$\vartheta_{\text{kor.}}$	$\sin^2 \vartheta$	$Q \cdot$ $(h^2 + k^2 + l^2) \cdot 10^6$	Indiz.	Intensität		Intensität	
					ge- schätzt	be- rechnet	ge- schätzt	be- rechnet
65,8	65,5	0,29265	64×4572	β 800	($\frac{1}{2}$)	—	—	—
70,8	70,5	0,33310	59×5645	α 731, 553	2—3	129	3	248
72,7	72,4	0,34882	76×4589	β 662	(1)	—	2	—
74,2	73,9	0,36134	64×5646	α 800	3	155	2 $\frac{1}{2}$	227
—	—	—	—	β 840	—	—	1	—
—	—	—	—	α 555, 751	—	39	1	104
82,2	81,9	0,42955	76×5652	α 662	7	410	8	634
83,6	83,3	0,44166	96×4600	β 844	(1)	—	1	—
84,8	84,5	0,45208	80×5651	α 840	6	338	7	539
86,7	86,4	0,46860	83×5648	α 753, 911	$\frac{1}{2}$	48	1	120
90,0	89,7	0,49738	108×4605	β 10 · 22, 666	($1\frac{1}{2}$)	—	1	—
92,0	91,7	0,51483	91×5657	α 931	1	58	1	116
95,1	94,8	0,54184	96×5644	α 844	6—7	372	8	581
96,9	96,6	0,55747	99×5629	771, α 933, 755	1	38	1	106
102,2	101,9	0,60310	107×5636	α 773, 951	$1\frac{1}{2}$	70	1	145
103,0	102,7	0,60992	108×5647	α 10 · 22, 666	10	448	10	696
107,6 ¹⁾	107,3	0,64869	$\left\{ \begin{array}{l} 115 \times 5640 \\ 140 \times 4633 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha 953 \\ \beta 10 \cdot 62 \end{array} \right\}$	2	$34 + \beta$	$1\frac{1}{2}$	81
—	—	—	—	$\beta 12 \cdot 00, 884$	—	—	1	—
—	—	—	—	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha 10 \cdot 42 \\ \beta 11 \cdot 51, 777 \end{array} \right\}$	—	$2 + \beta$	1	—
—	—	—	—	$\alpha 11 \cdot 11, 775$	—	38	1	86
116,8	116,5	0,72310	128×5649	α 880	2	143	3	223
118,7	118,4	0,73781	131×5632	$\left\{ \begin{array}{l} 971 \\ \alpha 955, 11 \cdot 31 \\ \beta 12 \cdot 40 \end{array} \right\}$	4	$87 + \beta$	4	188
—	—	—	—	$\alpha 973, 11 \cdot 33$	—	79	2	156
125,6	125,3	0,78893	140×5635	$\alpha 10 \cdot 62$	12	542	12	847
128,8	128,5	0,81126	144×5634	$\alpha 12 \cdot 00, 884$	9	351	9	545

In der letzten Kolonne der Tab. II wurden vergleichshalber die Intensitäten der entsprechenden Linien in den Pulveraufnahmen des Romeit von Piemont beigelegt. (Vgl. O. Zedlitz, Z. Krist. 81, 1932, im Druck.)

Daß im Lewisit ein teilweiser Ersatz des *Sb* durch *Ti* vorliegt, kommt in den Pulveraufnahmen recht schön zum Ausdruck. Alle Linien mit

1) Diffus.

ungeraden Indizes erscheinen merklich geschwächt oder sind überhaupt nicht sichtbar. In diesem Falle haben nämlich die Strukturamplituden von (*Ca*, *Na*, *Fe*) einerseits, von (*Sb*, *Ti*) andererseits entgegengesetztes Vorzeichen. Das Übergewicht des Intensitätsbeitrages von Antimon wird durch den teilweisen Ersatz durch Titan stark herabgesetzt. Nach der Analyse von Hussak und Prior ist etwa ein 25%iger Ersatz des *Sb* durch *Ti* zu verzeichnen.

Ein Beispiel möge dies erläutern. Für die Reflexe β 222, α 341 und α 222 kommen folgende visuell geschätzten Intensitäten in Frage.

	Romeit	Lewisit
β 222	1½	2—3
α 341	2	2
α 222	7	8

Das heißt, beim Lewisit erscheint α 341 merklich schwächer als β 222, beim Romeit ist es umgekehrt. Berechnet man für den Lewisit die Intensität unter Annahme eines 25%igen Ersatzes von *Sb* durch *Ti*, so ergibt diese Berechnung folgendes:

	Romeit	Lewisit
β 222	etwa 140	etwa 95
α 341	163	81
α 222	520	342

Im gleichen Sinne wirkt der starke Ersatz von *Ca* und *Na* durch *Fe*.

Aus einer Aufnahme mit Steinsalz als Vergleichssubstanz (Tab. III) berechnen wir die Gitterkonstante des Lewisit zu $a = 10,269 \pm 0,008 \text{ \AA}$; das ist ein Wert, der der Gitterkonstante von Romeit von Piemont ($a = 10,261 \text{ \AA}$) sehr nahe kommt.

Unter Annahme eines etwa 25%igen Ersatzes von Sb^{+5} durch Ti^{+4} und dementsprechend von *Na* durch *Fe* im Sinne der von Hussak und Prior angegebenen Analyse, berechnet sich das Spez. Gew. zu etwa 4,9, während von Hussak und Prior 4,95 angegeben wird.

Nach allem müssen wir somit den Lewisit, dem Hussak und Prior auf Grund ihrer Analysen die Formel $5 (Ca, Fe, Na_2)O \cdot 3 Sb_2O_5 \cdot 2 TiO_2$ gaben, als ein Glied der isomorphen Reihe Romeit—Pyrochlor betrachten, bei welchem das Antimon (wie bei vielen Pyrochloren das Niob) teilweise durch Titan ersetzt ist, und ihm deshalb die Formel $(Ca, Fe, Na)_2 (Sb, Ti)_2 (O, OH)_7$ zuschreiben¹⁾. Eine plausible Erklärung für die Ab-

1) Daß der Lewisit nicht so wie viele andere Glieder der Pyrochlor-Romeit-Reihe statt (OH) auch F enthält, hat G. T. Prior mit Sicherheit gezeigt.

Tabelle III.

Pulveraufnahme von Lewisit + NaCl^1 . Cu -Strahlung. Kameradurchmesser 114,6 mm.

$2d - s$ 2 = 2θ	2θ NaCl theoret.	2θ Lewisit korrig.	$\sin^2 \theta$	$Q(h^2+k^2+l^2)$ $\cdot 10^6$	a Indizes
27,7	27,40	—	—	—	—
30,7	—	30,1	06 742	12×5619	222
32,4	31,74	—	—	—	—
35,65	—	34,90	08 992	16×5620	400
46,45	45,50	—	—	—	—
51,23	—	50,19	17 988	32×5621	440
57,63	56,54	—	—	—	—
60,80	—	59,63	24 720	44×5620	622
63,80	—	62,58	26 975	48×5620	444
65,95	—	64,71	28 640	51×5616	711, 551
67,55	66,31	—	—	—	—
76,7	75,38	—	—	—	—
82,95	—	81,58	42 675	76×5615	662
85,50	84,10	—	—	—	—
95,90	—	94,39	53 915	96×5616	844
102,7	101,31	—	—	—	—
103,73	—	102,33	60 677	108×5618	$10 \cdot 22, 666$
111,6	110,22	—	—	—	—

$$Q = 0,005618$$

$$a = 10,269 \pm 0,008 \text{ \AA.}$$

weichungen der Lewisitanalysen von den Erfordernissen der Struktur können wir nicht geben.

Unser Dank gebührt Herrn Dr. L. J. Spencer, F. R. S., für die Überlassung eines Lewisitkristalles aus dem Originalmaterial von E. Husak und G. T. Prior und der Rockefeller-Foundation, welche dem einen von uns die Mittel zum Ausbau der Röntgeneinrichtung am Mineralog. Institut in Tübingen zur Verfügung stellte.

Mineralogisches Institut Tübingen, November 1931.

Eingegangen am 25. Nov. 1931.

1) In der Tabelle sind nur die α -Linien berücksichtigt.

Über Methylbixin.

Von

H. Waldmann und E. Brandenberger in Zürich.

(Mit 5 Textfiguren und 1 Tafel.)

Inhalt.

I. Morphologie.	77
II. Röntgenographische Untersuchungen.	78
III. Kristalloptik	80
IV. Kristallographisch-chemische Schlußfolgerungen.	85

I. Morphologie (H. Waldmann).

Die sehr flächenarmen Kristalle von Methylbixin (Fig. 1) weisen monokline Symmetrie auf. Sie sind immer tafelig nach der Basis, die einzig mit einem Prisma III. Stellung kombiniert ist; in der Zone der b -Achse sind die Ecken meist etwas gerundet. Das seitliche Pinakoid tritt noch als Spaltfläche auf. Unter dem Mikroskop zeigt sich Methylbixin als kleine Rhomben mit den Kantenwinkeln $65,5$ — 66° , bzw. 114 — $114,5^\circ$ (Tafel 4, Fig. 1).

Auf einem zweikreisigen Goniometer wurden 7 Kristalle gemessen. Die Signale waren im allgemeinen nicht sehr scharf. Infolge der großen Flächenarmut konnte das Achsenverhältnis nicht vollständig bestimmt werden, sondern nur:

$$a : b = 0,78(9) : 1,$$

$$\beta = 120^\circ 54' \pm 3' \text{ (äußerste Meßwerte } 120^\circ 40' \text{ und } 121^\circ 18').$$

Für den Normalenwinkel $(010)/(120)$ ergaben sich folgende φ - und ϱ -Werte (Häufungsmittel):

$$\varphi = 36^\circ 26' \pm 3' \text{ (Grenzen } 36^\circ 0' \text{ und } 36^\circ 50'; \text{ äußerste Meßwerte } 34^\circ 1' \text{ und } 39^\circ 11'),$$

$$\varrho = 90^\circ 0' \pm 3'.$$

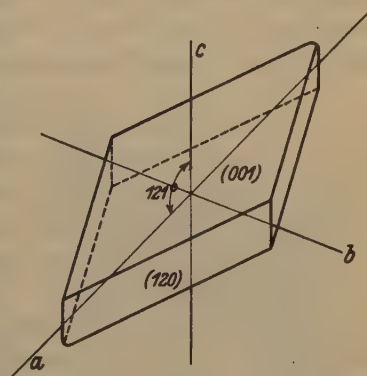


Fig. 1.

Die oben gegebene Indizierung des einzigen Prismas folgt aus der Bestimmung des absoluten Achsenverhältnisses auf röntgenometrischem Wege. Von Hengstenberg¹⁾ ist ein Translationstripel des Methylbixingitters bestimmt worden, und zwar nach seinen Angaben ein orthogonales. Die Orientierung seiner Translationsrichtungen zur Symmetrie der Kristalle teilt Hengstenberg leider nicht mit. Indessen kann man aus den gemessenen Winkeln berechnen, daß er offenbar seine Achsen a_H , b_H , c_H bezüglich unseres Achsensystems wie folgt gewählt hatte:

a_H = lange Diagonale in der Basisebene = unsere a -Achse,

b_H = Basisnormale = unsere $[101]$ -Richtung,

c_H = kurze Diagonale in der Basisebene = unsere b -Achse.

Diese Annahme wurde durch neuerdings angestellte röntgenometrische Untersuchungen bestätigt, worüber im Abschnitt II berichtet wird.

Ätzversuche mit organischen Lösungsmitteln ergaben auf der Basis die Flächensymmetrie C_s (Tafel 4, Fig. 2). Die Form der Ätzfiguren auf (010) ließ sich wegen der Kleinheit der Spaltstücke nicht einwandfrei bestimmen, doch ist es wahrscheinlich, daß die Flächensymmetrie C_2 vorliegt (Tafel 4, Fig. 3). Daraus ist zu schließen, daß Methylbixin monoklin holoedrisch kristallisiert. Der Umstand, daß sich röntgenographisch ein orthogonales Achsenkreuz nachweisen

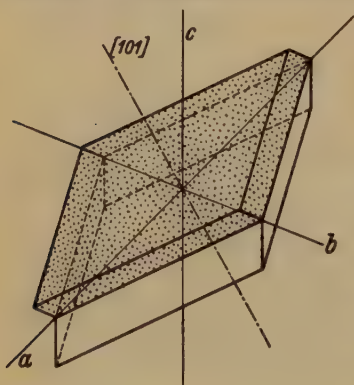


Fig. 2.

läßt, weist auf pseudorhombische Symmetrie, die tatsächlich durch Zwillingsbildung verwirklicht wird.

Die Zwillingsachse der sehr häufig beobachteten Doppelindividuen ist die Richtung $[101]$; die Basis ist Verwachsungsebene (Fig. 2). Die bei den Einzelkristallen nur schwach ausgebildete Spaltbarkeit nach (010) ist bei den Zwillingen ziemlich gut. Die pseudorhombische Symmetrie der Zwillinge zeigt sich auch in ihrem optischen Verhalten wiederum deutlich.

II. Röntgenographische Untersuchungen (E. Brandenberger).

Bereits aus den goniometrischen Messungen war es möglich, die wahrscheinliche Lage der von Hengstenberg bestimmten Translationsperioden gegenüber dem monoklinen Achsenkreuz zu fixieren. Es schien

1) Z. Krist. 76, 174. 1930.

jedoch angezeigt, durch neue Röntgenaufnahmen an Methylbixin, unter Festlegung der Drehachsen gegenüber der monoklinen Symmetrie, die oben angegebene Orientierung der Hengstenbergschen Translationen zu überprüfen. Gleichzeitig sollte versucht werden, die Raumgruppe des Methylbixins zu ermitteln und eine Aussage über die Lagerung der Moleküle in der Elementarzelle zu machen. Die Drehaufnahmen, welche mit den beiden Basisdiagonalen, einer Basiskante und der Basisnormalen als Drehachsen angefertigt wurden, ergaben z. T. mit den von Hengstenberg publizierten völlig übereinstimmende Diagramme. Es folgte hieraus, daß die Hengstenbergschen Achsen a_H , b_H , c_H in der Tat die oben angegebene Lage gegenüber dem monoklinen Achsenkreuz besitzen. Die Drehaufnahme um eine Basiskante stand zudem mit der Indizierung des einzig vorhandenen Prismas als (120) in Übereinstimmung, und eine Laue-Aufnahme senkrecht zur Basis ließ eine Spiegelebene senkrecht zur kürzeren Basisdiagonalen erkennen. Durch Röntgen-goniometeraufnahmen ($h0l$) und ($0kl$) wurde das Verhalten der leitenden Zone ($h0l$) und der leitenden Ebenenserie ($0k0$) gefunden, während die Drehaufnahmen die Translationsgruppe bestimmen ließen. Die Ergebnisse, welche sich hieraus ergaben, sind die folgenden:

a) Translationsperioden:

Wahl der Achsen a , b , c siehe Abschnitt I.

$$a = 10,5_6 \text{ \AA}, b = 13,4_0 \text{ \AA}, c = 20,6_2 \text{ \AA}; \beta = 121^\circ$$

(β gemessen auf der Röntgen-goniometeraufnahme ($h0l$) als $180^\circ - \beta$). Hieraus berechnet sich ein Achsenverhältnis $a:b:c = 0,788:1:1,539$. Das Volumen der Elementarzelle wird gleich $2502 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, stimmt also innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von Hengstenberg angegebenen ($2470 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$) überein. Der Winkel zwischen $[101]$ und $[100]$, welcher nach Hengstenberg 90° betragen soll, ergibt sich aus diesen Messungen zu $90^\circ 35'$ (da das Elementarvolumen vom \sin dieses Winkels abhängt, wird dadurch das Elementarvolumen sowie die Schlußfolgerung über das Molekulargewicht des Methylbixins nicht berührt).

b) Translationsgruppe: P^1 .

c) Raumsystem: ($0k0$) wurde nur mit $k = 2n$ und ($h0l$) nur mit $h = 2n$ beobachtet. Wahrscheinliches Raumsystem ist demnach C_{2h}^5 — P_{21/a^1} ; mögliche Raumsysteme sind die Raumsysteme C_{2h} (1, 2, 4, 5).

d) Zahl der Moleküle $C_{26}H_{32}O_4$ pro Elementarzelle = 4.

1) Bezeichnungen nach der neuen internationalen Nomenklatur, s. Z. Krist. 76, 542. 1931.

e) Strukturgeometrisch braucht das Methylbixinmolekül keine Eigensymmetrie $> C_1$ zu besitzen.

f) Auf der Goniometeraufnahme ($h0l$) fällt der Reflex (202) durch seine, alle andern Reflexe weit überragende Intensität auf. Es folgt hieraus, daß diese Ebene eine besonders starke Belastung mit Streuzentren aufweisen muß, indem die (wenigstens angenähert) ebenen Moleküle in dieser Ebene liegen. Die nächst stärkeren Reflexe stehen unter sich nicht in einem einfachen Zusammenhang, der rein qualitativ die Moleküllage näher präzisieren ließe, zumal die ungünstige Form der vorliegenden Kristalle für Dreh- und Goniometeraufnahmen den Intensitätsvergleich wegen stark verschiedener Reflexform und -größe sehr erschwert.

III. Kristalloptik (H. Waldmann).

Die hoch doppelbrechenden Kristalle sind intensiv rot gefärbt; Interferenzfarben sind kaum wahrzunehmen, wodurch die Ermittlung der optischen Verhältnisse teilweise sehr erschwert wurde. Bei der Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop ist die Beobachtungsrichtung

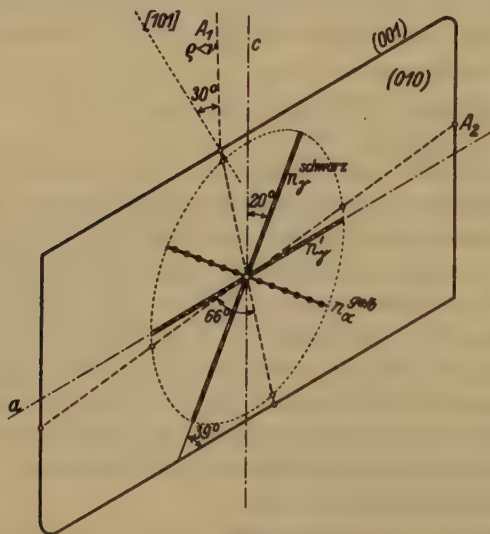


Fig. 3.

meist die Basisnormale, die mit der c -Achse einen Winkel von 31° bildet; die optische Normale steht senkrecht zur morphologischen Symmetrieebene. Die gesamte Optik läßt sich daher am besten durch eine Projektion auf (010) darstellen (Fig. 3 zeigt den Hauptschnitt der Indikatriz in seiner wahren Gestalt).

Die Auslöschungsschiefe auf (010), $n_y/a = 39,3^\circ \pm 0,8^\circ$, fixiert die Indikatrix gegenüber den kristallographischen Achsen:

$n_a/a = 51^\circ$ in den stumpfen Winkel β hinein,

$n_\beta = b$,

$n_y/c = 20^\circ$ in den spitzen Winkel β hinein.

Im Konoskop sieht man eine optische Achse A_1 unter einem Winkel $E' = 30^\circ$ in (010) gegen die Basisnormale geneigt ausstechen. Daraus berechnet sich ihre wahre Neigung zu $17,7^\circ$; eine Messung auf dem Universaldrehtisch ergab $17,3^\circ$. A_1 zeigt starke Dispersion $\varrho < \nu$. Die zu dieser Achse gehörige spitze Bisektrix ist n_y ; ihre Neigung zur Beobachtungsrichtung [101] beträgt 51° , wie sich aus der Auslöschungsschiefe leicht berechnen läßt. Der Achsenwinkel $2V$ errechnet sich aus obigen Daten zu $66,4^\circ \pm 2,6^\circ$. Die Achse A_2 konnte nirgends beobachtet werden; nach der Berechnung fällt sie fast genau in die Richtung der a -Achse. Die auch bei sehr dünnen Kristallen eng aufeinander folgenden isochromatischen Kurven weisen auf eine sehr hohe Doppelbrechung hin. Bei den Zwillingen treten zwei nicht zusammengehörige optische Achsen, A_1 und A'_1 , symmetrisch zur [101]-Richtung aus (Taf. 4, Fig. 4); dieses Interferenzbild zeigt wiederum deutlich die pseudorhombische Symmetrie der Zwillinge. Durch Übereinanderlagerung zweier nach (101) geschliffener Platten aus Klinoisit (von Claro, Tessin) konnten die bei den Zwillingen beobachteten, in der 45° -Stellung besonders merkwürdigen Interferenzerscheinungen künstlich erzeugt werden.

Die Doppelbrechung ist so groß, daß alle unter einem dünnen Kristallblättchen liegenden Dinge deutlich doppelt zu sehen sind (»doppelte Brechung«, Tafel 4, Fig. 1). Nur bei den kleinsten und dünnsten, keilförmigen Spaltstückchen ließen sich Interferenzstreifen beobachten. Mangels geeigneter Kompensatoren und infolge der tiefen Färbung der Kristalle konnte die Doppelbrechung nicht gemessen werden. Die Bestimmung der Hauptbrechungsindizes nach der Immersionsmethode gestaltete sich schwierig, wegen der leichten Löslichkeit von Methylbixin in organischen Immersionsmitteln. Dagegen konnten auf Grund der »doppelten Brechung« n_a und n_y auf folgendem Wege angenähert berechnet werden:

Die Abweichungen ζ und ζ' zweier zusammengehöriger, senkrecht zueinander polarisierter Lichtstrahlen i_e und i_0 von ihrer Wellennormalen s lassen sich aus n_a , n_y und den Neigungswinkeln φ und φ' zu den Hauptschwingungsrichtungen berechnen. Da sich im vorliegenden Falle alles in einem Hauptschnitt der Indikatrix abspielt ($\varphi' = 90^\circ$), fallen der ordentliche Strahl i_0 und die Wellennormale s

zusammen ($\zeta' = 0^\circ$), so daß sich die Rechnung sehr vereinfacht¹⁾ (Fig. 4). Bei der hohen Doppelbrechung läßt sich nun $\text{tg } \zeta$ direkt messen aus der Verschiebung der vom ordentlichen und vom außerordentlichen Strahl erzeugten Bilder und der Dicke der Kristallplatte:

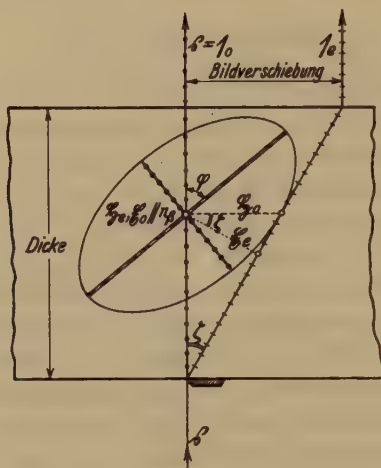


Fig. 4.

$$\frac{\text{Bildverschiebung}}{\text{Dicke}} = \text{tg } \zeta = \frac{(n_y^2 - n_a^2) \cdot \text{tg } \varphi}{n_y^2 + n_a^2 \cdot \text{tg}^2 \varphi}.$$

Kombiniert man diese Gleichung mit der Formel für den Achsenwinkel:

$$\text{tg}^2 V = \frac{n_y^2 (n_\beta^2 - n_a^2)}{n_a^2 (n_y^2 - n_\beta^2)},$$

so findet man für die Hauptbrechungsindizes n_a und n_y folgende Ausdrücke:

$$n_a = \frac{n_\beta}{|\text{tg } \varphi|} \sqrt{\frac{\text{tg } \varphi + \text{tg}(\varphi - \zeta) \cdot \text{tg}^2 V}{1 + \text{tg}^2 V}}$$

$$n_y = \frac{n_\beta}{|\text{tg}(\varphi - \zeta)|} \sqrt{\frac{\text{tg } \varphi + \text{tg}(\varphi - \zeta) \cdot \text{tg}^2 V}{1 + \text{tg}^2 V}}.$$

Für die Wellennormale senkrecht (001) ist der eine Brechungsindex n_β ; der zweite, n_y'/a , läßt sich auch nach einer ähnlichen Formel berechnen:

$$n_y' = n_\beta \cdot \sqrt{\frac{1 + \text{tg}^2 \varphi}{\text{tg}^2 \varphi \cdot \text{tg}(\varphi - \zeta) + \text{tg } \varphi}} \sqrt{\frac{\text{tg } \varphi + \text{tg}(\varphi - \zeta) \cdot \text{tg}^2 V}{1 + \text{tg}^2 V}}.$$

1) Handbuch der Physik 20, 676, Ziff. 19c. 1928.

Es wurden folgende Werte als Grundlagen der Berechnung verwendet:

$$n_{\beta}^D = 1,649 \pm 0,002 \text{ (Immersionismethode)}$$

$$\varphi = 50,7^{\circ} \pm 0,8^{\circ} = (90^{\circ} - \text{Auslöschungsschiefe } n_{\gamma}/a) = \angle \beta/a. \text{ Die Wellennormale bzw. der ordentliche Strahl pflanzen sich senkrecht (001) fort.}$$

$$\operatorname{tg} \zeta = 0,574 \pm 0,017; \text{ daraus } \zeta = 29,8^{\circ} \pm 0,8^{\circ}, \text{ und}$$

$$\varphi - \zeta = 20,9^{\circ} \pm 1,6^{\circ}$$

$$V = 33,2^{\circ} \pm 1,3^{\circ}.$$

	Brechungsindizes	
	berechnet	gemessen (Immersionismethode)
n_a	$1,47 \pm 0,06$	$1,44 \pm 0,01$
n_{β}^D		$1,649 \pm 0,002$
n_{γ}	$2,63 \pm 0,18$	$\gg 2,36 \pm 0,01^2)$
n'_{γ}/a	$1,92 \pm 0,08$	$1,91 < n'_{\gamma} < 1,93 \pm 0,01^3)$
$n_{\gamma} - n_a$	$1,16 \pm 0,24_{\max}$	

Für n_{β} wurde auch die Dispersion bestimmt:

$\lambda =$	650 m μ	589 m μ	570 m μ
$n_{\beta} =$	$1,630 \pm 0,005$	$1,649 \pm 0,002$	$1,660 \pm 0,005.$

Die errechnete Doppelbrechung bzw. der Wert von n_{γ} erscheint unglaublich hoch. Sehr genau sind die Berechnungen auch nicht, wie die angegebenen Fehlergrenzen zeigen. Aber die Doppelbrechung muß doch in der Größenordnung um 1 liegen, wie es die Messungen dartun; sonst wäre auch die beobachtete »doppelte Brechung« nicht verständlich. Auf Grund der weiter unten zu besprechenden Absorptionsverhältnisse soll versucht werden, eine Erklärung für die Größe von n_{γ} zu geben.

Die Bestimmung der Hauptbrechungsindizes für Na-Licht erfolgt sehr nahe bei einem Absorptionsstreifen, d. i. ein Gebiet anomaler Dispersion. Für n_a und n_{β} macht es sich noch kaum bemerkbar, da die

1) Zu Vergleichszwecken wurden an einem Spaltungsrhomboeder von Calcit analoge Messungen ausgeführt. Für die Wellennormale senkrecht (10 $\bar{1}$ 1) wurde ζ berechnet zu 6° 14', während die Messung Werte von 6° 6' — 6° 10' ergab.

2) Für die Bestimmung von n_{γ} mußten amorph erstarrende Schwefel-Selen-Schmelzen verwendet werden. Diejenige mit $n^D = 2,36$ war nun die höchst lichtbrechende Schmelze, in welche Methylbixin, ohne selbst zu schmelzen, eingebettet werden konnte. Infolge der vollständigen Lichtabsorption parallel n_{γ} läßt sich in der Auslöschungstellung die Beckesche Linie nicht beobachten; sie wird jedoch deutlich sichtbar, sobald man das Präparat (Spaltblättchen nach (010)) um 5° bis höchstens 10° aus der Auslöschungstellung abdreht.

3) n'_{γ} wurde durch Einbettung in Schmelzen von Piperin mit Antimon- und Arsantijodid bestimmt.

starke Absorption erst bei 540 $m\mu$ beginnt. Dagegen ist für n_γ die Absorption so weit ins Rot vorgeschoben, daß der Brechungsindex im Gebiet der Anomalie bestimmt wird. Fig. 5 soll diese Verhältnisse veranschaulichen; sie ist ohne weitere Erklärung verständlich.

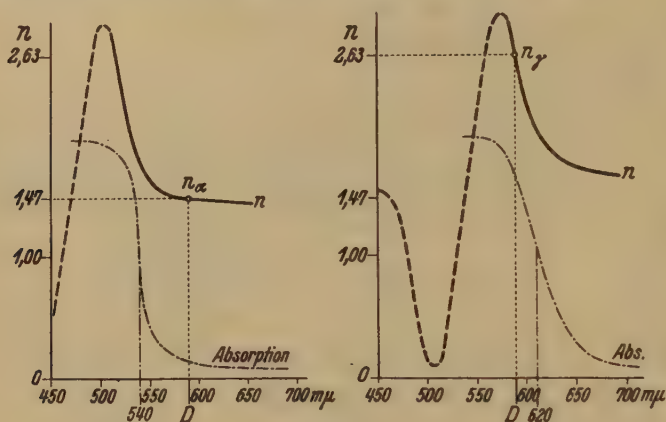


Fig. 5.

Auf der Spaltfläche (010) herrscht sehr starker Pleochroismus, der auch bei den dünnsten Blättchen nichts von seiner Intensität verliert. Parallel n_γ ist die Lichtabsorption fast vollständig (schwarz), senkrecht dazu (n_a) sehr gering (hellgelb). Auf der Basis ist ein Pleochroismus kaum wahrzunehmen, n_β zeigt die Farbe gelb bis orange, n_γ/a orange bis rot, je nach der Dicke. Bei der Ausmessung der Absorptionsspektren mit Hilfe eines Mikrospektroskops konnten beim Methylbixin in sehr verdünnter Chloroformlösung 3 Banden festgestellt werden, deren Lage innerhalb der Meßgenauigkeit mit den für Iso-methyl- und Iso-norbixin ermittelten Werten übereinstimmt¹⁾. Bei den Kristallen ließ sich keines der untersuchten Absorptionsspektren einwandfrei in Banden auflösen, vielmehr hörte die Lichtdurchlässigkeit immer mehr oder weniger plötzlich bei einer für die Richtung charakteristischen Wellenlänge auf:

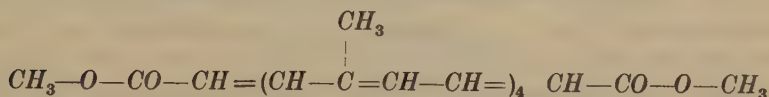
Richtung	Farbe	Starke bis vollständige Absorption für λ kürzer als	Grenze
n_a	hellgelb	540—545 $m\mu$	scharf
n_β	gelb bis orange	ca. 550 $m\mu$	etwas verschwommen
$n_{\gamma'}$	orange bis rot	550—560 $m\mu$	verschwommen
n_γ	schwarz	um 620 $m\mu$ ganz schwache Lichtdurchlässigkeit	

1) Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 333. 1931.

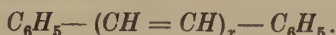
Die Basis zeigt glasglänzende Reflexion, während die Prismen- und Spaltflächen lebhaft blauen, geradezu metallischen Glanz aufweisen, wie er auch beim Bixin selbst beobachtet wird. Eine spektroskopische Untersuchung des reflektierten Lichtes war nicht durchführbar.

IV. Kristallographisch-chemische Schlußfolgerungen (H. Waldmann).

In seiner chemischen Struktur ist Methylbixin¹⁾



sehr nahe verwandt mit den von Hengstenberg²⁾ röntgenometrisch untersuchten Diphenylpolyenen:



Methylbixin zeigt daher vielfach den Diphenylpolyenen ähnliche kristallographische Eigenschaften:

1. Wie Hengstenberg schon gezeigt hat, läßt sich an den monoklinen Kristallen leicht ein, mit den wahren Achsen in engem Zusammenhang stehendes, orthogonales Translationstripel feststellen. Makroskopisch wirkt es sich in der pseudorhombischen Symmetrie der Zwillinge aus (Abschnitt I).

2. Die Hauptmasse der angenähert ebenen Moleküle liegt in der Ebene (101), mehr oder weniger parallel der Richtung [10 $\bar{1}$]. Der Abstand identischer Punkte in der [10 $\bar{1}$]-Richtung berechnet sich zu 27,4 Å, was der wahrscheinlichen Länge des Moleküls $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_4$, ca. 27—28 Å³⁾, entspricht (Abschnitt II).

3. Wie Kuhn⁴⁾ gezeigt hat, ist in Polyenen die konjugierte C=C-Doppelbindung als chromophore Gruppe anzusprechen. Nun liegen in der Ebene (101) neun konjugierte Doppelbindungen pro Molekül Methylbixin; daher muß bei Beobachtung senkrecht (010) parallel der Richtung [10 $\bar{1}$] maximale Lichtabsorption vorhanden sein. Die Untersuchung zeigte, daß:

$$\text{max. Lichtabsorption}/a = n_v/a_{\text{gem.}} = 39^\circ = [10\bar{1}]/a_{\text{ber.}}$$

Die Beeinflussung der Lichtbrechung durch die Absorption wurde schon an anderer Stelle erwähnt (Abschnitt III).

1) Helv. chim. Acta 11, 427. 1928.

2) Z. Krist. 75, 301. 1930.

3) Berechnet auf Grund der von Hengstenberg, Z. Krist. 75, 309. 1930, mitgeteilten Daten.

4) Helv. chim. Acta 12, 899. 1929.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich meinem ehemaligen Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg, der mir auch das Untersuchungsmaterial zur Verfügung stellte. Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Niggli danke ich für sein großes Interesse, das mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte. Den Herren Dr. E. Brandenberger, Dr. R. L. Parker und Dr. C. Burri bin ich für ihre Unterstützung zu Dank verpflichtet. Die erforderlichen Apparaturen wurden mir in dankenswerter Weise vom Mineralogisch-Petrographischen und vom Pflanzenphysiologischen Institut, sowie vom Institut für Spezielle Botanik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule zur Verfügung gestellt.

Eingegangen den 18. Januar 1932.

Über den Veszelyit von Vaskő (Moravicza)¹⁾.

Von

Victor Zsivny in Budapest.

(Mit 12 Textfiguren.)

Einleitung.

Im Jahre 1874 berichtete Schrauf²⁾ der Wiener Kaiserl. Akademie über ein interessantes neues Mineral von Vaskő in dem durch seine schön kristallisierten Mineralien berühmten Banater Kontaktgebiet. Das grünlichblaue Mineral kam in der dortigen Granatfelsregion auf Granatfels gewachsen, teils als einzelne verstreute Kristalle, teils als Überzug vor. Schrauf benannte es zu Ehren des Bergverwalters in Vaskő (Moravicza) Veszelyit, betrachtete dasselbe als triklin, gab dessen chemische Zusammensetzung auf Grund seiner an »vollkommen rein ausgesuchtem« Material von »minimaler Quantität« ausgeführten Analyse als $4 \text{ CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ an und reihte es in die Gruppe derjenigen Kupferphosphate, welche auf 1 Molekül P_2O_5 4 Moleküle CuO enthalten. Als übrige Glieder dieser Gruppe führt er den Libethenit mit 1 H_2O und den Tagilit mit 3 H_2O an. Schrauf betont, daß er wahrnehmbare Mengen von Arsen in dem Mineral nicht finden konnte.

In seiner zweiten, im Jahre 1880 erschienenen Mitteilung³⁾ gibt Schrauf den »scheinbar monosymmetrischen«, aber auch weiter für triklin betrachteten Kristallen eine neue Orientierung. Das vertikale Grundprisma der alten Orientierung wird zum Klinodoma in der neuen:

Schrauf (I.)⁴⁾ Schrauf (II.)

$$M \ (110) = M \ (0\bar{1}1)$$

$$m \ (1\bar{1}0) = m \ (011).$$

Die übrigen Formen sowie deren Parallelisierung sind in der VII., die neueren Winkelwerte samt den älteren in der I. Tabelle zu finden. Hier bemerke ich für

1) Vorgelegt in der Sitzung der III. Kl. der ung. wiss. Akademie vom 12. Januar 1931. Nach dem ung. Original (Matematikai és Természettudományi Értesítő 47, 331—355. 1931; deutsches Résumé 356—358) vom Verfasser mitgeteilt. S. a. Zsivny, Über den Veszelyit von Vaskő (Moravicza) und seine Stellung zum Arakawait und Kipushit (XV. International Geological Congress, South Africa. C. r. 2, 438. 1929.

2) Anz. Wien. Akad. 11, 135—137. 1874.

3) Über Phosphorkupfererze, Veszelyit, Z. Kryst. 4, 31—33. 1880.

4) Im folgenden werden die auf die erste Arbeit bezüglichen Daten immer mit der Bezeichnung »Schrauf (I.)«, die auf die zweite bezüglichen mit der Bezeichnung »Schrauf (II.)« angeführt.

alle Tabellen und den Text, daß die identischen, oder einander parallelen Flächenpaare, bzw. die aus identischen Kristallflächenkomplexen bestehenden Formen in ein und derselben horizontalen Reihe angeführt sind, und daß weiter die sämtlichen Buchstabenbezeichnungen der Flächen bzw. der Formen, sowie auch deren, den Buchstaben folgenden Millerschen Symbole (z. B. $b\frac{1}{2}$, oder $b\frac{1}{2}\{111\}$) immer die Originalbuchstaben des betreffenden Autors bzw. die auf die Originalorientierung des Autors sich beziehenden Millerschen Symbole sind. Die allein stehenden Millerschen Symbole dagegen (s. die Tabellen II und VII) beziehen sich immer auf die, auch von mir angenommene Schrauf(II.)sche Aufstellung.

Schrauf gibt für seine neue Aufstellung das Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0,7104 : 1 : 0,9134$$

und für die Supplemente der Winkel der Achsen:

$$\alpha = 90^\circ 29', \beta = 76^\circ 10', \gamma = 90^\circ 26' \text{ an}^1).$$

Er erwähnt auch Flächen in Zwillingstellung sowohl nach b (010) als nach a (100) und führt auch diesbezügliche Messungsergebnisse an²⁾.

Die Daten seiner mit 0,0956 g Substanz ausgeführten Analyse sowie deren Interpretation sind die folgenden:

	beobachtet		berechnet
<i>CuO</i>	37,34	9 <i>CuO</i>	37,68
<i>ZnO</i>	25,20	6 <i>ZnO</i>	25,62
<i>P₂O₅</i>	9,04	<i>P₂O₅</i>	7,48
<i>As₂O₅</i>	10,41 ³⁾	<i>As₂O₅</i>	12,13
<i>H₂O</i>	17,05	18 <i>H₂O</i>	17,08
	<hr/> 99,01%		<hr/> 100,00%

Um die »Verwandtschaft unseres Minerals zu Libethenit und Adamin«⁴⁾ auch in der Formel erkennen zu lassen, zerlegt der Autor die aus der Analyse abgeleiteten Daten willkürlich und unbegründet in die Formel

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn}_3\text{As}_3\text{O}_8 + 3 \text{Zn}(\text{HO})_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 3 \text{Cu}(\text{HO})_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \\ \quad + 3 \text{Cu}(\text{HO})_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$$

Auf Grund der Angaben dieser zweiten Mitteilung Schraufs betrachtet Dana⁵⁾ den Veszelyit für »monoklin (oder triklin?)«. Die chemische Zusammen-

1) Schrauf (II.) gibt ursprünglich die tatsächlichen Winkel der Achsen $\alpha = 89^\circ 34'$, $\beta = 103^\circ 50'$, $\gamma = 89^\circ 34'$ an, da aber die β -Bezeichnung aller anderen Autoren und auch die meinige sich auf den Supplementwinkel bezieht, gebe ich der Gleichförmigkeit halber die Supplemente an.

2) Diesbezügliche allgemeine Bemerkungen s. l. c. 27—28.

3) Schrauf hat die Arsensäure und Phosphorsäure mit Magnesia gemeinsam niedergeschlagen, wog das Pyrophosphat und Pyroarsenat zusammen ($\text{Mg}_2\text{R}_2\text{O}_7 = 28,14\%$) und »versuchte« in deren Mischung das Verhältnis der Arsensäure und Phosphorsäure mit Molybdänlösung »annähernd zu bestimmen«.

4) Es bemerkte schon Krenner (unveröffentlichtes Manuskript), daß das Mineral mit denjenigen, mit welchen Schrauf es verglich, gar nichts zu tun hat.

5) The system of mineralogy, 6. Aufl., S. 841. 1892.

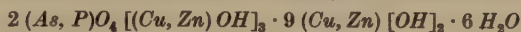
setzung ist nach Dana in Anlehnung an Rammelsberg vielleicht



aus welcher Formel sich die folgenden Werte berechnen:

CuO	37,5
ZnO	24,8
P_2O_5	9,5
As_2O_5	10,2
H_2O	18,1
	<hr/>
	100% ¹⁾

Groth-Mieleitner²⁾ geben auf Grund der ursprünglichen Molekülverhältniszahlen von Schrauf (II.) die »nicht ganz sichere« Formel



für die chemische Zusammensetzung des Veszelyites. Im wesentlichen dieselbe Formel $2 (Cu, Zn)_3 AsO_4 (OH)_3 \cdot 9 (Cu, Zn) (OH)_2 \cdot 6 H_2O$ nimmt auch W. Kunitz³⁾ an.

Optische Daten findet man bei E. S. Larsen⁴⁾.

F. P. Mennell beschrieb in seiner, im Jahre 1920 vorgetragenen Arbeit⁵⁾, aus der Zink-Bleigrube von Broken Hill in Nordrhodesien, in welcher ab und zu auch Kupfererze zum Vorschein kamen, ein dunkel ultramarinblaues Mineral, dessen Winkelwerte sehr nahe zu denjenigen des Veszelyits Schraufs stehen (s. Tabelle II.). Der Habitus des für monoklin gehaltenen Minerals ist von dem des Veszelyits dadurch »sehr verschieden«, daß an den Kristallen a (100) vorherrscht, welche Form Schrauf am Veszelyit gar nicht beobachtete. Über die übrigen Formen des Minerals s. in der Tabelle VII. Auf Grund des Verhaltens vor dem Lötrohr und auch »anderer Reaktionen« ist nach Mennell dieses Mineral von Broken Hill ein wasserhaltiges Kupfer-Zinkphosphat, welches anscheinend wenig oder gar kein Arsen enthält. G. C. Norris, der das Mineral analysierte, konnte bloß den Wassergehalt (= 17,62%) quantitativ bestimmen. Mennell betrachtet das Mineral als einen Veszelyit, welcher hauptsächlich Phosphorsäure enthält und schlägt vor, alle diejenigen Varietäten Veszelyit zu nennen, in welchen das Phosphatmolekül vorherrscht.

1) Eine der Daten ist mit 0,1% falsch, da ihre Summe 100,1% beträgt.

2) Mineralogische Tabellen S. 77. München-Berlin 1921.

3) Hintze, Handb., I, 891. Bezüglich der Fundortsangaben von W. Kunitz (l. c. S. 892), die zu Verwirrung führen können, muß ich bemerken, daß Veszelyit in Ungarn nur in Vaskő vorkommt. Moravicza ist der alte Namen für Vaskő. Bogsán (bei Kunitz fälschlich Dogsan geschrieben) = Német Bogsán = Boksánbánya (neuester Name) ist kein Fundort für den Veszelyit, sondern die Eisenbahnstation für Vaskő. Bctreffs Dognácska (bei Kunitz fälschlich Dognazka geschrieben) siehe die Fußnote 2) für Tabelle II, S. 101.

4) The microscopic determination of the nonopaque minerals. United States Geol. Surv. Bulletin 679, 153, 221. 1921.

5) Rare zinc-copper minerals from the Rhodesian Broken Hill mine, Northern Rhodesia. Min. Mag. 19, 69—72. 1920—1922.

Der Veszelyit von Broken Hill wurde auch von L. J. Spencer¹⁾ untersucht, der für die Schrauf(II.)sche Orientierung, welche auch Mennell adoptierte, das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0,74 : 1 : 0,95$$

und den Winkel

$$\beta = 76\frac{1}{2}^\circ$$

angibt. Spencers optische und andere Daten sind in der Tabelle II zu finden.

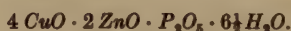
Wakabayashi und Komada²⁾ beschrieben aus der Oxydationszone eines Kupferganges der Arakawagrube bei Akita (Japan) dunkel bläulichgrüne, monokline Kristalle, an denen gewöhnlich die Formen $e\{011\}$ und $m\{110\}$ vorherrschen und eine Größe bis zu 18×8 mm erreichen können. (Die übrigen Formen s. in der Tabelle VII.) Die Winkelwerte stehen denen des Veszelyites nahe (s. die Tabelle II). In der Schrauf(II.)schen Orientierung, die auch von diesen Autoren angenommen wurde, ist

$$a : b : c = 0,74972 : 1 : 1,02447, \beta = 70\frac{1}{2}^\circ.$$

Folgende Mittelwerte dreier Analysen

CuO	40,44
ZnO	23,64
P ₂ O ₅	19,01
H ₂ O	16,22
	<hr/> 99,31%

führen nach den Autoren zur Formel



Hierzu muß ich bemerken, daß die genauen Molekülverhältniswerte

$$\frac{3,799 \text{ CuO}, 2,171 \text{ ZnO}, 1 \text{ P}_2\text{O}_5, 6,729 \text{ H}_2\text{O}}{5,970 (\text{Cu}, \text{Zn})\text{O}}$$

streng genommen zur Formel

$$5,97 (\text{Cu}, \text{Zn})\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6,73 \text{ H}_2\text{O}, (\text{CuO} : \text{ZnO} = 5,082 : 2,905 = 3 : 1,7)$$

führen³⁾, deren auf ganze Zahlen abgerundete Form:



der Formel



oder



benso nahekommt als der von den Autoren ursprünglich angegebenen Formel⁴⁾.

1) Appendix zu F. P. Mennells zitierter Abhandlung.

2) Kupfer-Zinkphosphat aus der Arakawagrube (in japanischer Sprache). J. Geol. Soc. 28, 191—241. 1921; referiert in Mineralogical abstracts 1, 250—254. 1920—1922 und N. Jahrb. Min., 188. 1923. I.

3) Berechnet von Zsivny.

4) Vgl. H. Buttgenbach, Description d'un minéral du Katanga. Bl. Acad. Belg. 911. 1927.

Da das Mineral kein Arsen enthält, betrachten es die Autoren als ein von dem Veszelyit zu unterscheidendes Mineral. Nach R. Ohashi¹⁾ ist es identisch mit dem Veszelyit von Broken Hill, worauf schon früher hingewiesen wurde²⁾.

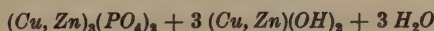
H. Buttgenbach³⁾ legte im Jahre 1926 der Belgischen Königl. Akademie ein aus der Prince Léopold-Grube zu Kipushi (Katanga, Belgisch-Kongo) stammendes Mineral vor, welches er provisorisch Kipushit benannte. Die Winkelwerte des azur- bis tiefblauen, monoklinen Minerals stehen denen des Veszelyites nahe, ebenso auch der Habitus (dem des von Schrauf (II.) abgebildeten Kristalles). Buttgenbach gibt zwei Orientierungen an. Die negative Grundhemipyramide $d^{\frac{1}{2}}\{111\}$ der ersten Orientierung [Buttgb. (I.)] wird zum Klinodoma $e^1\{011\}$ der zweiten, welche mit der Schrauf (I.)schen Orientierung identisch ist; die positive Grundhemipyramide $b^{\frac{1}{2}}\{111\}$ der ersten wird zum vertikalen Grundprisma $m\{110\}$ der zweiten [Buttgb. (II.)]. Die Aufzählung und Parallelisierung der übrigen Formen ist in der Tabelle VII zu finden. An den Kristallen herrschen die Formen $d^{\frac{1}{2}}\{111\}$ und $b^{\frac{1}{2}}\{111\}$ [Buttgb. (I.)] = $e^1\{011\}$ und $m\{110\}$ [Buttgb. (II.)] vor, gerade so wie an den von Schrauf (II.) beschriebenen vaskőer Veszelyitkristallen und am Arakawait. Obengenannte Formen entsprechen den Formen $\{110\}$ und $\{011\}$ der Schrauf (II.) = Mennell-Spencerschen Orientierung. Für diese letztgenannte Orientierung ist

$$a : b : c = 0,7397 : 1 : 0,9060, \beta = 76^\circ 57'4''$$

Die chemische Zusammensetzung ist nach Bolsius⁵⁾:

<i>CuO</i>	35,99
<i>ZnO</i>	28,94
<i>P₂O₅</i>	19,90
<i>H₂O</i>	14,31
<i>SiO₂</i>	0,65
	<hr/> 99,79%

aus welchen Werten Buttgenbach die Formel



ableitet. Dazu muß ich bemerken, daß die eigentlichen, aus obigen Werten ableitbaren Molekülverhältniswerte⁶⁾

$$\frac{3,229 \text{ CuO}, 2,539 \text{ ZnO}, 1,000 \text{ P}_2\text{O}_5, 5,671 \text{ H}_2\text{O}}{5,769 (Cu, Zn)O}$$

sind und daher

$$CuO : ZnO = 4,000 : 3,145^7) = 3,000 : 2,359$$

ist.

1) Über den Daiton-Schwefel, den Arakawait und den Ishikawait (japanisch), J. Geol. Soc. **31**, 166—170. 1924; referiert in Min. Abstracts **2**, 380. 1923—1925.

2) Im zitierten Referat der Arbeit von Wakabayashi und Komada.

3) L. c. S. 905—913.

4) Berechnet von Zsivny aus Buttgenbachs Originaldaten.

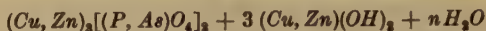
5) Mitgeteilt bei Buttgenbach, l. c. S. 905.

6) Berechnet von Zsivny.

7) Die Angabe $CuO : ZnO = 4 : 5$ bei Buttgenbach ist offenbar ein Druckfehler statt $4 : 3$.

Buttgenbach hält den Kipushit zweifellos identisch mit dem Veszelyit von Broken Hill und nennt ihn auch Kipushit¹⁾. Beide Mineralien betrachtet er nur als isomorph mit dem Veszelyit von Vaskő, nachdem er letzteres Mineral auf Grund von Schrauf (II.)s Angaben arsenhaltig betrachten mußte²⁾.

Buttgenbach nimmt weiter die Existenz der »isomorphen« Reihe



an, deren Endglieder der von Henglein und Meigen³⁾ aus Otavi (S.-W.-Afrika) beschriebene Barthit = $Zn_2(AsO_4)_2 + Cu(OH)_2 + H_2O$ und der Kipushit wären. Den Veszelyit betrachtet er als ein intermediäres Glied dieser Reihe.

Die Unsicherheit der chemischen Zusammensetzung des Veszelyits von Vaskő⁴⁾, welche in dem auffallenden Widerspruch zwischen der I. und II. Mitteilung Schraufs zum Ausdruck kommt, verhinderte, das Verhältnis des Minerals zu den oben kurz besprochenen wasserhaltigen basischen Kupfer-Zinkphosphaten, welche dem erstgenannten morphologisch sehr nahestehen, abzuklären. Aus diesem Grunde war die genaue Untersuchung des Veszelyits von Vaskő, und zwar die Kontrolle der morphologischen Angaben Schraufs, die Ergänzung der optischen Daten Larsens und die zuverlässige Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Minerals am Platze. Die kristallographische, optische und chemische Untersuchung des Minerals wurde an gutem und reichlichem Material ausgeführt, welches Herr Dr. Aurél Liffa zur Untersuchung bereitwillig überließ, und welches Herr Direktor Dr. Karl Zimányi mir zur Verfügung stellte. Infolge äußerer Hindernisse war ich nicht in der Lage, die sämtlichen wichtigen optischen Eigenschaften des Minerals zu bestimmen; ich hoffe aber, diesen Mangel nachholen zu können. Nach Beendigung meiner Untersuchungen, aber noch vor ihrer Publikation, erschien auf Grund nachgelassener Manuskripte von J. Krenner eine Mitteilung⁵⁾ bezüglich der morphologischen und optischen Verhältnisse des Veszelyits von Vaskő (s. die Tabellen I und II). Krenner führt keine chemische Analyse an, betont bloß, daß das Mineral kein Arsen enthält.

Eigene Untersuchungen.

Es wurden insgesamt 20 Kristalle und ein Individuum eines 7×4 mm großen, Parallelverwachsung aufweisenden Kristallaggregates gemessen. Zehn der vorhergenannten waren bloß Kristallbruchstücke mit 3—4

1) L. c. S. 913. Im folgenden verstehe ich unter Kipushit stets den Kipushit von Katanga.

2) Bei der Besprechung der Verwandtschaft zwischen dem Veszelyit und dem Arakawait verwechselt Buttgenbach (l. c. S. 913) den Veszelyit von Broken Hill mit dem von Vaskő: Ohashis Feststellung bezieht sich auf den Veszelyit von Broken Hill und nicht (wie es aus dem Buttgenbachschen Text hervorgeht) auf denjenigen von Vaskő.

3) Ctbl. Min. S. 353. 1914.

4) Bereits Krenner (in dem unveröffentlichten Teile seines Manuskriptes) bemerkt, daß man aus der mit 0,09 g Substanz ausgeführten Analyse Schraufs keine ernsten Schlüsse ziehen kann.

5) J. Krenner, Mineralogische Mitteilungen aus Ungarn, 22: Veszelyit von Vaskő, Ctbl. Min. Abt. A S. 163. 1930.

Flächen, welche die Rekonstruktion der Kombination und des Habitus nicht ermöglichten, und zehn waren unvollständige Kristalle. Bei der Orientierung der Kristalle wurde die Aufstellung von Schrauf (II.) angenommen, die wir auch bei Krenner finden und die, wie schon erwähnt, Mennell-Spencer für den Veszelyit von Broken Hill, Wakabayashi-Komada für den Arakawait adoptierten.

Kristallformen und -elemente. Die beobachteten Formen sind in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit:

$$m \{110\}, e \{011\}, a \{100\}, X^*, Y^*, Z^*, \\ \{511\}^*, \{253\}^* \text{ und } \{594\}^*.$$

Die mit einem Sternchen bezeichneten sind nicht bloß für den Veszelyit im allgemeinen neu, sondern wurden bisher, auch weder am Arakawait noch am Kipushit beobachtet. Die Flächen der Formen X, Y und Z sind gekrümmt.

Die gemessenen Winkelwerte sind mit Angabe ihrer Grenzwerte und mit Schraufs und Krenners entsprechenden Werten verglichen in der Tabelle I angegeben. Aus derselben geht hervor, daß die Winkelwerte erhebliche Schwankungen aufweisen, die im allgemeinen ungefähr $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}^\circ$ betragen, selten 1° , in einem Falle sogar $2\frac{1}{2}^\circ$ erreichten. Die größere Zahl der voneinander unabhängigen Messungen (bei den Grundwerten: 11, 14, 16, 11) aber sichert in genügender Weise die Zuverlässigkeit der Mittelwerte. Aus den, mit einem $\{\}$ -Zeichen verbundenen Werten der 5. vertikalen Kolonne der Tabelle I ist zu ersehen, daß unser Mineral auf Grund seiner Morphologie als monoklin betrachtet werden muß, indem die Mittelwerte der Winkel derjenigen Flächenpaare, die im triklinen System verschiedenwertig sind, nicht bloß eine kleinere Abweichung voneinander aufweisen als die Grenzwerte der Winkel derselben Flächenpaare, sondern diese Abweichung übertrifft sogar nicht einmal dasjenige Maß, welches bei identischen Flächenpaaren im allgemeinen zulässig ist.

Aus den Grundwerten

$$(110) : (1\bar{1}0) = 70^\circ 40\frac{1}{2}'$$

$$(011) : (0\bar{1}1) = 85^\circ 44\frac{1}{2}'$$

$$(110) : (01\bar{1}) = 74^\circ 56'$$

$$\text{berechnet sich: } \beta = (100) : (001) = 77^\circ 6'.$$

Wird dagegen statt des Winkels $(110) : (01\bar{1})$ der Winkel $(110) : (011) = 57^\circ 32'$ in Berechnung gezogen, so ist

$$\beta = (100) : (001) = 76^\circ 8'.$$

Tabelle

		Zsivny		
		Zahl	Grenzwerte	Mittelwerte ¹⁾
der sämtlichen Messungen				
$m : m'''$	110 : 110	5	$69^{\circ}39\frac{1}{2}' - 70^{\circ}43\frac{1}{2}'$	$70^{\circ}13\frac{1}{2}' \rightarrow 70^{\circ}40\frac{1}{2}'$
$: m'$: 110	6	$108^{\circ}48' - 109^{\circ}32'$ $(71^{\circ}12' - 70^{\circ}28')$	$109^{\circ}8'$ $(70^{\circ}52')^a$ ↗
$e : e'$	011 : 011	10	$85^{\circ}1' - 85^{\circ}35'$	$85^{\circ}22' \rightarrow 85^{\circ}44\frac{1}{2}'$
$: e'''$: 011	4	$93^{\circ}18\frac{1}{2}' - 93^{\circ}46'$ $(86^{\circ}41\frac{1}{2}' - 86^{\circ}14')$	$93^{\circ}26\frac{1}{2}'$ $(86^{\circ}33\frac{1}{2}')$ ↗
$m : e$	110 : 011	4	$57^{\circ}9' - 57^{\circ}50'$	$57^{\circ}30'$ } ^{a)}
$m''' : e'$	110 : 011	7	$56^{\circ}3' - 58^{\circ}39\frac{1}{2}'$	$57^{\circ}32\frac{1}{2}'$ } $57^{\circ}32'$
$m : e''$	110 : 011	9	$74^{\circ}34' - 76^{\circ}23\frac{1}{2}'$	$74^{\circ}56\frac{1}{2}'$ } $74^{\circ}56'$
$m''' : e''$	110 : 011	7	$74^{\circ}34\frac{1}{2}' - 75^{\circ}56'$	$74^{\circ}54'$ }
$: e$: 011	—	—	—
$m : e'$	110 : 011	—	—	—
$a : m$	100 : 110	4	$35^{\circ}11\frac{1}{2}' - 35^{\circ}26'$	$35^{\circ}19'$ } $35^{\circ}24\frac{1}{2}'$
$: m'''$: 110	4	$35^{\circ}10' - 35^{\circ}33'$	$35^{\circ}31'$ }
$: e$: 011	1	—	$80^{\circ}5'$ }
$: e'$: 011	1	—	$80^{\circ}1'$ } $80^{\circ}3\frac{1}{2}'$
$b : m'''$	010 : 110	—	—	—
$: m$: 110	—	—	—
$: e'$: 011	—	—	—
$: e''$: 011	—	—	—
—	: 121	—	—	—
—	010 : 121	—	—	—
—	201 : 011	—	—	—
—	511 : 100	1	—	— $11^{\circ} 7'$
—	: 011	1	—	— $68^{\circ}58'$
—	253 : 110	1	—	— $43^{\circ}33\frac{1}{2}'$
—	: 011	1	—	— $31^{\circ}15'$
—	121 : 110	—	—	—
—	121 : 011	—	—	—
—	: 011	—	—	—
—	: 110	—	—	—
—	594 : 110 ^{a)}	1	—	— $29^{\circ}33\frac{1}{2}'$
—	: 011 ^{a)}	1	—	— $45^{\circ}21'$
$X : m'$	X : 110	4	$23^{\circ}1' - 23^{\circ}36\frac{1}{2}'$	$23^{\circ}20'$ } $23^{\circ}10'$
$X' : m''$	X' : 110	1	—	$22^{\circ}15\frac{1}{2}'$ }
$X : e$	X : 011	4	$64^{\circ}43' - 66^{\circ}21\frac{1}{2}'$	$65^{\circ}39'$ } $65^{\circ}20\frac{1}{2}'$
$X' : e'$	X' : 011	4	$63^{\circ}43\frac{1}{2}' - 66^{\circ}34'$	$65^{\circ}2'$ }
$X : a'$	X : 100	1	—	— $35^{\circ}45\frac{1}{2}'$

Die Anmerkungen dieser Tabelle befinden sich auf Seite 96.

I.

Zsivny		Krenner		Schrauf			
berechnet	Differenz			(II.)		(I.)	
—	—	<i>mm</i>	70°40'	<i>eε</i> ²)	70°47'	<i>ηe</i>	70°40'
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	<i>dd</i>	86°48'	<i>mM</i> ⁴)	84°44½'	<i>mM</i>	86°58'
—	—	—	—	—	—	<i>m'M</i> ⁺⁵)	93° 2'
57°52'	— 20'	<i>md</i>	57°42'	<i>em</i>	57°19'	<i>ηm</i>	60°20' }
				<i>εM</i>	—	<i>eM</i>	58° 0' }
75°13'30''	— 17'30''	—	—	<i>eM'</i>	75°25'	<i>ηM'</i>	74°30' }
—	—	—	—	<i>εm'</i>	—	<i>em'</i>	73°10' }
—	—	—	—	<i>εm</i>	104° 3'	—	— }
—	—	—	—	<i>eM</i>	104°16'	—	— }
35°20'15''	+ 4'15''	—	—	—	—	—	—
80°14'00''	— 10'45''	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	<i>Be</i>	53°24'
—	—	—	—	—	—	<i>Bη</i>	56°26'
—	—	—	—	—	—	<i>BM</i>	45°42'
—	—	—	—	—	—	<i>Bm'</i>	47°20'
—	—	—	—	—	—	<i>Bp</i>	38°10'
—	—	—	—	—	—	<i>B'π</i>	38°57'
—	—	—	—	<i>δM</i> ⁷)	84°40'	—	—
11°13'23''	— 6'23''	—	—	—	—	—	—
69°00'37''	+ 3'23''	—	—	—	—	—	—
42°55'21''	+ 38'9''	—	—	—	—	—	—
32°18' 9''	— 1'3'9''	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	<i>πη</i>	34°27' }
—	—	—	—	<i>σ'ε</i> ⁷)	34°43'	<i>pe</i> ⁺	32°15' }
—	—	—	—	—	—	<i>πm</i>	72°30' }
—	—	—	—	<i>σ'M</i> ⁷)	71½'	<i>pM</i> ⁺	70°35' }
—	—	—	—	<i>σ'm</i> ⁷)	40°50'	—	—
—	—	—	—	<i>σ'e</i> ⁷)	etwa 84°	—	—
29°15'15''	+ 18'15''	—	—	—	—	—	—
45°58'15''	— 37'15''	—	—	—	—	—	—
[211 : 110	—	—	—	—	—	—	—
[24°56½'	— 1°46½']	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

Aus dem Mittelwerte der beiden Resultate, also aus

$$\beta = (100) : (001) = 76^{\circ}37',$$

welcher den sämtlichen übrigen Berechnungen zugrunde gelegt wurde, erhalten wir für das Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0,7288 : 1 : 0,9542,$$

und für die beiden Winkel, welche bei den zweierlei Berechnungen von β verschieden waren:

$$(110) : (01\bar{1}) = 75^{\circ}13\frac{1}{2}', \text{ bzw. } (110) : (011) = 57^{\circ}52'.$$

Die oben angegebenen Elemente stehen nahe zu Schrauf(II.)s, aber noch näher den Krennerschen Angaben (s. die Tabelle II).

Die Formen m und e konnten an jedem Kristall, a bloß siebenmal beobachtet werden; der obere Teil der Flächen von a ist meistens etwas gekrümmt (s. darüber auch weiter unten bei der Besprechung der gekrümmten Flächen). Der Habitus der Kristalle wird durch die Flächen dieser drei Formen bestimmt.

Die Flächen von $\{511\}$, $\{253\}$ und $\{594\}$ sind sehr schmal. Alle drei Formen wurden je ein einziges Mal mit je einer einzigen Fläche an drei verschiedenen Kristallen beobachtet. Die Fläche (511) ist für die Kante (100)(011) die gerade Abstumpfung; ebenso (594) für die Kante ($\bar{1}\bar{1}0$)(011) und die hinreichend gut glänzende Fläche (253), (die unter den drei Flächen die breiteste war), für die Kante (110)(011).

Hinsichtlich des Symbols $\{594\}$ bemerke ich, daß es besser als das einfachere Symbol $\{121\}$ der Beobachtung entspricht, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

Anmerkungen von Seite 94 und 95.

- 1) Bei der Berechnung der Mittelwerte wurde auch das Gewicht der einzelnen Werte in Betracht gezogen. — 2) Mittelwert von $70^{\circ}43'$ und $70^{\circ}51'$. — 3) Zur besseren Übersicht habe ich auch den Supplementwinkel (in Klammern) angegeben. — 4) Mittelwert von $84^{\circ}47'$ und $84^{\circ}42'$. — 5) Die mit einem + bezeichneten Flächenpaare sind nicht identisch, sondern bloß parallel, mit den in der 1. Kolonne der Tabelle angegebenen entsprechenden Flächenpaaren. — 6) Diejenigen Flächenpaare, welche im monoklinen System gleichwertig sind, wurden mit einem } verbunden. — 7) Schrauf bezeichnet auf S. 31—32 zum Teile, bzw. in Fig. 10, Tafel I in Z. Kryst. 4. 1880 auf inkonsequente Weise die Fläche ($\bar{1}\bar{2}\bar{1}$) mit σ , die Fläche ($\bar{1}21$) mit σ' und die Fläche (201) mit δ statt σ' , σ , bzw. δ' . In dieser Tabelle sind die Originalbezeichnungen angeführt, denen also in der Reihe die verbesserten Bezeichnungen $\delta'M'$, $\sigma e'$, $\sigma M'$, σm und σe entsprechen. — 8) In der Wirklichkeit wurden die Winkel (594) : ($\bar{1}\bar{1}0$), bzw. (594) : (011) gemessen.

Berechnet ¹⁾	Beobachtet	Differenz
(121): (110) = 34° 2'	29° 33½'	+ 4° 28½'
(594): (110) = 29° 15'		— 18½'
(121): (011) = 41° 12'	45° 21'	— 4° 9'
(594): (011) = 45° 58'		+ 37'

Gekrümmte Flächen. Auf der rückwärtigen Seite der später zu erwähnenden, bloß an einem Ende der Hauptachse entwickelten Kristalle laufen am hinteren Ende der (011)(011) Kante zwei symmetrisch liegende Flächen (X und X') zusammen, die in zwei Hauptrichtungen etwas gekrümmt sind, aber ständig mit denselben Umrissen ziemlich häufig erscheinen und so einer typischen Form X des Veszelyits angehören. Der mittlere Teil, der durch diese Flächen gelieferten Reflexflecken fällt in die (011)(100) = [011]-, bzw. in die (011)(100) = [011]-Zone. Die Position dieser Flächen läßt sich verhältnismäßig hinreichend gut fixieren und steht derjenigen der Flächen von {211} nahe (s. Tabelle I).

Zwischen die beiden rückwärtigen Flächen des vertikalen Grundprismas gekeilt, erscheint häufig eine ebenfalls typische gekrümmte Fläche: Y , die in die Fläche (100) überzugehen scheint. An der vorderen Seite der Kristalle ist eine ähnliche Fläche: Z zu beobachten (s. die halb-schematischen Fig. 6 und 7). Der vorher genannte, obere gekrümmte Teil der Flächen von {100} wird eigentlich von Y bzw. von X gebildet.

Derjenige Teil der beiden rückwärtigen Flächen des vertikalen Grundprismas, welcher an die Flächen von X und an Y angrenzt, kann ebenfalls gekrümmt sein. In diesem Falle sind natürlich auch die Kombinationskanten der Formen {110} und {011} wenigstens teilweise gekrümmt.

Endlich ist zu erwähnen, daß an Stelle derjenigen Ecke, welche durch (110) und der dieser benachbarten X - und (011)-Fläche gebildet wird, ein einziges Mal eine sehr kleine konvexe Fläche zu beobachten war, die in X überging.

Beschaffenheit der Flächen und deren Reflexe. Die Flächen von {110} sind nicht selten, diejenigen von {011} immer ausgezeichnet glänzend, geben aber nur seltener einen einzigen Reflex. Ihre Reflexe sind meistens mehrfach, und zwar bestehen sie entweder aus 2—3, voneinander scharf getrennten Einzelreflexen, oder aus einem mehr oder weniger verwachsenen, zusammenhängenden Reflexbande; demzufolge fallen die Reflexe aus der eingestellten Zone nicht selten mehr oder weniger heraus.

1) Auf Minuten abgerundet.

Im Falle mehrerer Reflexe bzw. eines Reflexbandes wurde auf den intensivsten oder schärfsten Reflex bzw. auf die intensivste oder schärfste Stelle des Bandes, oder auf dessen Mitte eingestellt. Erschienen die Reflexe in der Richtung des vertikalen Fadens des Fadenkreuzes zueinander verschoben, so wurde der der eingestellten Zone am besten entsprechende Reflex beobachtet.



Fig. 1.

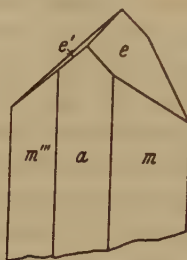


Fig. 2.



Fig. 4.

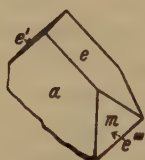


Fig. 3.



Fig. 5.

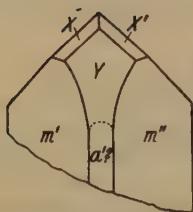


Fig. 6.

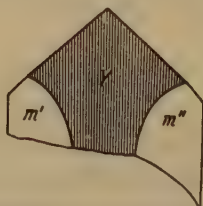


Fig. 7.

Hier muß ich auch erwähnen, daß die ziemlich erhebliche Schwankung der Winkelwerte (s. Tabelle I) nicht bloß durch die Unvollkommenheit eines Teiles der Reflexe verursacht wird, da ja bei unserem Mineral auch Flächenpaare, welche optisch vollkommene Reflexe besitzen, bedeutende Schwankungen aufweisen können.

Die a -Flächen waren in einem Falle (s. Fig. 8¹⁾) parallel der c -Achse, kaum wahrnehmbar gerieft. (541), (594) lieferten bloß schwache Lichtflecke; (253) ein verwaschenes Reflexband, in eine andere Zone eingestellt, dagegen einen dreifachen Reflex. Demzufolge betrachte ich diese Formen, obwohl ihre beobachteten Winkelwerte mit den berechneten verhältnismäßig leidlich übereinstimmen, doch nicht für sicher festgestellt. Die Flächen von X gaben mehrere Reflexe oder bloß Lichtflecke (sehr unsichere Reflexe). Die Fläche Y kann in sehr geringem Maße divergente Riefung aufweisen, Z ist schütter gerieft und kaum wahrnehmbar (Fig. 7).



Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.

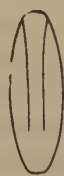


Fig. 11.

Habitus. — Kombinationen. Der größte Teil der auf unzersetztem oder verändertem Granatfels gewachsenen, 1—2 mm großen Kristalle, erscheint bloß mit einigen Flächen und läßt so auf den Habitus des Kristalles oft keinen Schluß ziehen. An denjenigen Kristallen, die bloß an einem Ende der Hauptachse ausgebildet, in der Richtung der Hauptachse mehr oder weniger gestreckt prismatisch—tafelig und teilweise größer sind (die ich außerdem nie am Muttergestein aufgewachsen beobachten konnte [lose Kristalle im Untersuchungsmaterial], und deren freistehender Teil sogar 5 mm Länge erreichen kann) sind beinahe immer die Flächen von X zu beobachten. Eben an diesen Kristallen können auch die Flächen Y und Z erscheinen (Fig. 6 und 7). Die e -Fläche des größten derartigen Kristalles hatte die Länge von 7 mm. Die beobachteten Kombinationen bzw. Flächengruppenarten, die in den Fig. 1—7

1) In dieser wurde die Riefung in übertriebenem Maße dargestellt.

dargestellt sind, scheinen auf zwei Hauptkombinationstypen: auf einen in der Richtung der Hauptachse mehr oder weniger gestreckten, prismatisch—tafeligen (Fig. 1, 2, 6, 7) und einen pseudopyramidalen (Fig. 5) Typus schließen zu lassen. Interessant sind auch die in der Richtung der Hauptachse gestreckten, abgerundeten Kristalle von elliptischem Umriß, welche $2\frac{1}{2}$ mm Länge erreichen können (Fig. 9—11).

Bei den prismatisch—tafeligen Kristallen kann man zuweilen parallele oder hypoparallele Verwachsung beobachten. In der Fig. 8 ist eine derartige Kristallgruppe (7×4 mm) vereinfacht und mit Weglassung des geringen Hypoparallelismus, auf eine zur Achse a rechtwinkelige Ebene projiziert, schematisch dargestellt.

Spaltbarkeit konnte nicht beobachtet werden. Die Härte fand ich etwas über 4, also größer als Schrauf (II.) die des Veszelyits von Vaskó ($3\frac{1}{2}$ —4), als die des Veszelyits von Broken Hill (nach Mennell $3\frac{1}{2}$ —4), des Arakawaits (nach W. und K. $3\frac{1}{2}$) und die des Kipushits (nach Buttgenbach < 4).

Die Farbe ist grünlichblau; durchsichtig bis mehr oder weniger durchscheinend; starker Glasglanz. n_g bildet in dem spitzen β -Winkel einen Winkel von ungefähr 39° mit der Hauptachse. An einem etwa 0,2 mm dicken Schliff $\parallel (010)$ konnte ich einen zwar schwachen, aber deutlichen Pleochroismus nachweisen, den die bisherigen Autoren nicht beobachten konnten: n_g = blau, n_p = grünlichblau. (Siehe Tabelle II.)

Dichte und chemische Zusammensetzung. Zu deren Bestimmung wurde vollkommen reines Material angewandt, welches frei von limonitischen Einschlüssen und von einem an der Oberfläche der Kristalle haftenden weichen, wachsartigen Überzuge unter der Lupe mit Hilfe einer Nadel und einer Lanzette sorgfältigst befreit worden war.

Nachdem ein Vorversuch zur Überzeugung geführt hatte, daß 96%-iger Alkohol auf das Mineral ohne Einfluß ist, wurde dessen Dichte mittels Alkohols von genau bekannter Dichte im Pyknometer bestimmt. Nach zwei voneinander unabhängigen, bei $20,0^\circ \text{C}$ mit ungefähr 0,62 g Material ausgeführten Bestimmungen ist die Dichte ($20,0^\circ/4,0^\circ$)

$$\left. \begin{array}{l} 3,340 \\ 3,346 \end{array} \right\} \text{im Mittelwerte } 3,343^1).$$

In der qualitativen Analyse konnte ich Cu , Zn , P_2O_5 und H_2O als Haupt-

1) Im ung. Original werden die Werte der Dichte für $20,0^\circ/20,0^\circ = \frac{3,346}{3,352} \cdot 3,349$ angegeben, die sich übrigens infolge der zur Bestimmung angewandten, oben angegebenen, kleinen Substanzmenge bloß ungefähr in der Größe der Versuchsfehler von den Dichtewerten für $20,0^\circ/4,0^\circ$ unterscheiden.

Tabelle II¹⁾.

Veszelyit — Vaskő					
	Zsivny	Krenner	Schrauf (II.)	Schrauf (I.)	Larsen ²⁾
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin (scheinbar monoklin)	triklin	—
110 : 110	$mm''' 70^\circ 40\frac{1}{2}'$	$mm 70^\circ 40'$	$ee 70^\circ 47'$	$ne 70^\circ 40'$	—
011 : 011	$ee' 85^\circ 44\frac{1}{2}'$	$dd 86^\circ 48'$	$mM 84^\circ 44\frac{1}{2}'$	$mM 86^\circ 58'$	—
110 : 011	$me 57^\circ 32'$	$md 57^\circ 42'$	$em 57^\circ 49'$	$mM \}$ $59^\circ 10'$ $eM \}$	—
$a : b : c$	$0,7288 : 1 : 0,9542$	$0,7286 : 1 : 0,9719$	$0,7101 : 1 : 0,9134$	—	—
β	$76^\circ 37'$	$76^\circ 40' ^3)$	$76^\circ 40'$	—	—
Zwillingsbildung	—	nicht zu beobachten	Zwillingsstellung der Flächen nach (010) und (400)	—	—
Spaltbarkeit	nicht vorhanden	nicht vorhanden	—	—	—
Härte	etwas > als 4	—	$3\frac{1}{2}—4$	4	—
Dichte	3,343 (20°/20° C)	—	3,531	3,5	—
Farbe	grünlichblau	malachit- oder smaragdgrün	grünlichblau	bläulichgrün	grünlichblau
Pelluzidität	durchsichtig — mehr oder weniger ^{b)} durchscheinend	durchsichtig — durchscheinend	—	—	—
Glanz	starker Glasglanz	—	—	—	—
Brechungsindex	—	—	—	—	$n_g = 1,695 \pm 0,003$ $n_m = 1,658 \pm 0,003$ $n_p = 1,640 \pm 0,003$ positiv
Doppelbrechung	—	stark, positiv	—	—	—
Opt. Achsenebene	(010)	(010)	—	—	—
$Bx_a : c^4)$	etwa 39°	$23^\circ 28'$	—	—	—
Achsenwinkel	—	$2 H_a = 69^\circ 16' ^5)$	—	—	$2 V = 71^\circ \pm 5^\circ$
Dispersion	—	schwach, $\varrho < v$	—	—	$\varrho < v$ (sehr stark)
Pleochroismus	$n_g = \text{blau}$ $n_p = \text{grünlichblau}$	nicht zu beobachten	—	—	im Schiffe nicht zu beobachten

1) Die sämtlichen Werte des Achsenverhältnisses, für β und $Bx_a : c$, sodann die sämtlichen Miller-Symbole beziehen sich in der Tabelle II auf die Orientierung von Schrauf (II.). — 2) Larsens Beobachtungen beziehen sich auf ein, mit dem Fundorte Dognácska, Bohemia^{a)} bezeichneten Stück des American Museum of Natural History. Nachdem von Dognácska kein Veszelyit bekannt ist, steht außer Zweifel, daß es sich um ein Stück von Vaskő handelt, welcher Fundort mit Dognácska benachbart ist. Außerdem liegt Dognácska nicht in Böhmen, sondern in einem, derzeit zu Rumänien gehörigen, Teile Ungarns. — 3) Aus Krenners obigen Grundwerten berechnet sich $\beta = 76^\circ 38' 16''$ und nicht $76^\circ 40'$, wie er angibt. — 4) Winkel, gebildet von der im spitzen β -Winkel gelegenen spitzen Bisektrix mit der Hauptachse. — 5) Für Na-Licht in Öl gemessen.

Tabelle II (Fortsetzung).

	Veszelyit		Kipushit	
	Broken Hill		Kipushi	
	Mennell	Spencer	Wakabayashi-Komada	Buttgenbach (I.) Buttgenbach (II.)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
440 : 410	mm' etwa 70°	$69^\circ 04'$	$mm''' 70^\circ 30'$	$d4d\frac{1}{2}$ ant. $71^\circ 35'$
041 : 011	ee' etwa 85°	$ee' 85^\circ 35''$	$ee' 88^\circ$	$b4b\frac{1}{2}$ ant. $+^\circ 85^\circ 50\frac{1}{2}'$
440 : 041	—	-4°	$me 54^\circ$	-5°
$a : b : c$	76°	$0,71 : 1 : 0,95$	$0,7497 : 1 : 1,0245$	$e'm$ ant. $57^\circ 37'6)$
Zwillingsbildung	—	$76\frac{1}{2}^\circ$	$70\frac{1}{2}^\circ$	$0,7397 : 1 : 0,9060$
Spaltbarkeit	Zwillingslamellierung gute Spaltbarkeit nicht vorhanden	—	(011)	$76^\circ 57'$
Härte	$3\frac{1}{2}$ —4	—	$3\frac{1}{2}$	—
Dichte	—	$> \text{als } 3,33$	$3,09$	$< \text{als } 4$
Farbe	dunkel ultramarinblau	himmelblau	dunkel bläulichgrün durchscheinend	etwas $> \text{als } 3,37$ azur—tiefdunkelblau
Peluzidität	vollständig durchsichtig Glasglanz	—	— opak	stellenweise durchscheinend
Glanz	mäßig	stark	Glasglanz—Harzglanz	Glasglanz
Brechungsindex	stark	etwa 1,63	$n_p = 1,658, n_m = 1,622$	der Lamellen (040) und (011) zwischen 1,63 und 1,74
Doppelbrechung	—	—	$n_p = 1,618$	positiv, $n_o - n_p = \text{etwa } 0,025$
Opt. Achsenebene	—	(010)	positiv, $n_o - n_p = 0,040$	(010)
$Bx_a : c$	—	etwa $33^\circ, Bx_a = +$	$35\frac{1}{2}^\circ$	$41^\circ, Bx_a = +$
Achsenwinkel	—	$2H = \text{etwa } 43^\circ$	$2V = 38\frac{1}{2}^\circ$	—
Dispersion	—	—	—	—
Pleochroismus	$\varrho < \nu$	—	—	nicht vorhanden

1) Spencer gibt den Wert $am = 34\frac{1}{2}^\circ$ an. — 2) Die Grenzwerte sind: $85^\circ 29' - 85^\circ 40'$. — 3) S. Fußnote 5 (zur Tabelle I) S. 96.
 — 4) Spencer gibt $ae = 80^\circ 78' - 82^\circ$ an. — 5) Buttgenbach (I.) gibt den Winkel $bt\frac{1}{2}$ sur m [in der Orientierung von Schrauf (II.) (440) : (041)] = $74^\circ 41'$ an. Aus seinen gemessenen Winkelwerten berechnet er für den Winkel (440) : (041) unserer horiz. Reihe: $57^\circ 37'$ (l. o. S. 909). — 6) Berechnet. — 7) In Olivenöl.

bestandteile, daneben sehr geringe Mengen von *Pb* und *Fe* nebst verschwindenden Spuren von Nickel feststellen; die Gegenwart von *As* konnte nicht nachgewiesen werden.

Betreffs der quantitativen Analyse mag folgendes mitgeteilt sein. Das Wasser bestimmte ich an je einer Probe von 0,30605 (I) bzw. 0,30286 (II) g Gewicht¹⁾. Probe I wurde bei stufenweise um je ungefähr 50° gesteigerter Temperatur, mit 109° beginnend, d. h. bei 150, 200, 255, 302, 353, 405, 450° C, dann bei 464,5° und zuletzt bei schwacher Rotglut im Platintiegel jedesmal bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die den einzelnen Temperaturintervallen entsprechenden Gewichtsverluste bzw. die entwichenen Wassermengen, außerdem die bis zu den oben angegebenen Temperaturen entwichenen Gesamtwassermengen sind in der Tabelle III zusammengestellt²⁾. Die zuletzt erwähnten Daten wurden in der Fig. 12 (S. 104) graphisch dargestellt. Der Gesamtwasserverlust betrug 16,89%.

Tabelle III.

Menge des entwichenen Wassers beim Erhitzen.

Erhitzung von	Wasserabgabe	
	%	%
10 Std. auf 109° C,	0,05; bis 109° C insges.	0,05
16½ « « 150 , zwisch. 109—150° C	2,88; « 150 «	2,93
17½ « « 200 , « 150—200	3,79; « 200 «	6,72
15 « « 255 , « 200—255	2,95; « 255 «	9,67 = 4,008 Moleküle
11½ « « 302 , « 255—302	2,47; « 302 «	12,14 = 5,031 «
9 « « 353 , « 302—353	1,76; « 353 «	13,90
8 « « 405 , « 353—405	1,09; « 405 «	14,99
3½ « « 450 , « 405—450	0,57; « 450 «	15,56
6½ « « 464,5 , « 450—464,5	0,47; « 464,5 «	16,03
½ « « schwach. über 464,5	bis 0,86; « 464,5 «	16,89
½ « « Rotglut	üb. 464,5	

98½ Stunden

Nach Schrauf (II.) ist der Gewichtsverlust

bei 150° C	2,30%
« 200° C	4,39%
« Rotglut	17,05%,

während nach Schrauf (I.) bei ungefähr 100° »1 Äqu. Wasser«, die

1) Die Proben I und II waren das zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes gebrauchte Material.

2) Die obigen Werte sind mit Berücksichtigung des Gewichtsverlustes, den der Platintiegel während des 98½stündigen Erhitzens erlitt, korrigiert.

übrige Menge bei lichter Rotglut entweicht¹⁾. Die auf 100° sich beziehende Angabe von Schrauf (I.) beruht also auf falscher Beobachtung.

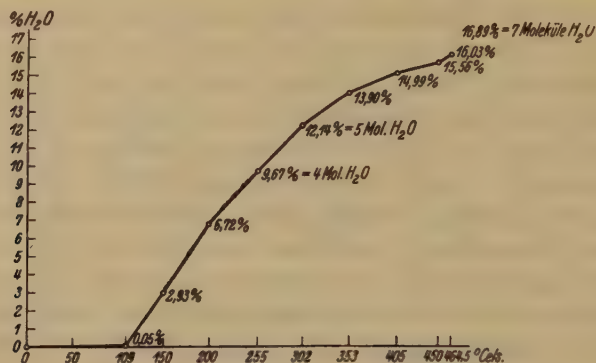


Fig. 12.

Die zweite Probe wurde im Porzellanschiffchen in einem Glasrohr erhitzt. Die in den Absorptions-U-Röhren unmittelbar gewogene Wassermenge betrug 16,87%, die Gewichtsabnahme des Porzellanschiffchens 16,86%. Als Mittelwert der drei Bestimmungen

$$\begin{array}{l} \text{I: } 16,89 \\ \text{II: } \left\{ \begin{array}{l} 16,87 \\ 16,86 \end{array} \right\} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{I: } 16,89 \\ \text{II: } \left\{ \begin{array}{l} 16,87 \\ 16,86 \end{array} \right\} \end{array}} \right\} \text{ erhält man } 16,87\% \text{ H}_2\text{O}.$$

Werden die bis 109° C entweichenden 0,05% H₂O als Feuchtigkeit angenommen, so beträgt der Wassergehalt

$$\begin{array}{l} \text{I: } 16,84 \\ \text{II: } \left\{ \begin{array}{l} 16,82 \\ 16,81 \end{array} \right\} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{I: } 16,84 \\ \text{II: } \left\{ \begin{array}{l} 16,82 \\ 16,81 \end{array} \right\} \end{array}} \right\} 16,82\% \text{ H}_2\text{O}.$$

Die Kationen und die Phosphorsäure wurden nach dem Austreiben des Wassers aus der Probe I bestimmt. Die Bestimmung des Kupfers geschah mittels Schnellektrolyse nach der folgenden Vorschrift von D. S. Ashbrook²⁾: 125 cm³ Lösung; 1 cm³ konzentrierte Schwefelsäure; $ND_{100} = 3-5$ A. Das Auswaschen wurde mit ammoniumnitrathaltigem Wasser vorgenommen, und das Kupfer bei 100° C getrocknet.

1) L. c. S. 136.

2) A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 5. Aufl., Berlin 1908, Schnelltrennung des Kupfers von Zink, S. 241—242.

Meine Vorversuche zeigten, daß das Kupfer unter den angegebenen Verhältnissen bei Gegenwart von Phosphorsäure mit einer Genauigkeit von $+0,40\%$ ($0,4\%$ des Kupfers)¹⁾ bestimmt werden kann. Das auf eine Winklersche zylindrische Platiniridiumdrahtnetzkatode niedergeschlagene Kupfer wurde gelöst und zur Kontrolle nochmals abgeschieden. Das Resultat der zwei Bestimmungen war $37,81$ bzw. $37,82\%$ Cu. An der beweglichen Anode aus Platin mit 5% Iridium schied sich kein Bleisuperoxyd ab, auch mit dem Kupfer wurde kein Blei niedergeschlagen. Die Bestimmung des Zinks wurde ebenfalls mittels Schnellelektrolyse vorgenommen. Die Abscheidung aus ammoniakalischer Lösung nach L. H. Ingham²⁾ erwies sich in meinen Vorversuchen als nicht geeignet. Gute Resultate ($+0,42\%$ bloß auf das Zn gerechnet) erhält man aber auch in Gegenwart von Phosphorsäure mit H. J. Sands³⁾ Methode, welche etwas abgeändert auf folgende Weise angewandt wurde: die Lösung, welche 2 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure enthielt, wurde bis zur Wiederauflösung des gebildeten Niederschlages mit konzentrierter Ammoniaklösung versetzt, dann Essigsäure bis zur Wiederauflösung des neugebildeten Niederschlages und zuletzt noch $1\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ Eisessig zugefügt. Die vorgeschriebenen 30 Minuten erwiesen sich als ungenügend zur vollständigen Fällung des Zinks, eine Stunde dagegen genügte. Das Zink wurde unter beständigem Kühlen des Elektrolyten mit kaltem Wasser auf eine versilberte, zylindrische Platiniridiumdrahtnetzelektrode abgeschieden, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Stromstärke auf ungefähr $0,6\text{ A.}$ sank; $ND_{100} = 3\text{ A.}$ Es wurde mit dem Zink weder Eisen noch Blei niedergeschlagen. Die Abscheidung des Bleies erfolgte mittels Schwefelwasserstoffgases aus der zinkfreien Lösung, die des Eisens mittels Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd aus dem Filtrate des Bleisulfides. Die Phosphorsäure wurde nach der Entfernung der Kationen, nach N. v. Lorenz⁴⁾ als Ammoniumphosphormolybdat niedergeschlagen und als solches im Neubauer-Tiegel gewogen ($=18,40\%$ P_2O_5). Dann wurde zur Kontrolle nach der Lösung dieses Niederschlages in Ammoniak die Phosphorsäure nach L. Winkler⁵⁾ als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als solches gewogen ($=18,47\%$ P_2O_5). Der Mittelwert der beiden Bestimmungen $=18,43\%$ P_2O_5 .

1) Auf die Gesamtsubstanz berechnet, entspricht dies in unserem Falle $0,04\%$.

2) Classen, l. c. S. 476.

3) Classen, l. c. S. 479, 6. Rubrik.

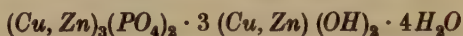
4) König, Unters. Landw. usw. Stoffe, S. 239. 1923.

5) Z. angew. Ch. 32, 400. 1919.

Die Analysenresultate der lufttrockenen Substanz sind die folgenden:

	%	Molekülverhältnis			
<i>CuO</i>	37,82	0,4753	0,8043	6,0000	6,00
<i>ZnO</i>	26,69	0,3280			
<i>PbO</i>	0,05	0,0002			
<i>FeO</i>	0,06	0,0008			
<i>NiO</i> versch. Sp.	—	—			
<i>P₂O₅</i>	18,43	—	0,1297	0,9675	0,97
<i>H₂O</i>	16,87	—	0,9364	7,0015	7,00
	99,92				

und führen mit sehr großer Annäherung zur Formel



CuO : *ZnO* = 3,000 : 2,070 = ungefähr 3 : 2. Dieses Verhältnis stimmt genügend gut mit demjenigen von Schrauf (II.) (3,000 : 1,980)¹⁾ überein. Demzufolge ist der Veszelyit von Vaskő ebenso wie der Veszelyit von Broken Hill, der Arakawait und der Kipushit, ein wasserhaltiges basisches Kupfer-Zinkphosphat. Das untersuchte Mineral enthält also entgegen den Angaben von Schrauf (II.) kein Arsen, und es lassen sich nun die Beziehungen zu den drei anderen, oben erwähnten Mineralien abklären.

Vergleich. Zur Erleichterung des Vergleichs all dieser Mineralien stellte ich in der Tabelle II ihre kristallographischen Grundwerte und Elemente, ihre physikalischen Eigenschaften bzw. Konstanten, in der Tabelle IV ihre prozentuale chemische Zusammensetzung und endlich in der Tabelle V die chemischen Formeln zusammen. Die von den verschiedenen Autoren angewandten Orientierungen sind in der folgenden Zusammenstellung aufgezählt:

1. Schrauf (I.) (Veszelyit von Vaskő) = Buttgenbach (II.) (Kipushit).
2. Schrauf (II.) (Veszelyit von Vaskő) = Krenner (derselbe) = Zsivny (derselbe) = Mennell-Spencer (Veszelyit von Broken Hill) = Wakabayashi-Komada (Arakawait).
3. Buttgenbach (I.).

Vergleichen wir miteinander die in der folgenden Tabelle VI hervorgehobenen Eigenschaften, so ist ersichtlich, daß mit dem Wachsen des Zinkgehaltes der *c*-Wert des Achsenverhältnisses sich hinreichend regelmäßig vermindert, die optischen Konstanten sich nicht unbedeutend

1) Berechnet von Zsivny.

Tabelle IV.

Analytiker	Veszelyit					Kipushit
	Zsivny	Vaskő		Br. Hill	Arakawa-M., Akita	
		Schrauf (II.)	Schrauf (I.)			
CuO	37,82	37,34	57,2	—	40,44	35,99
ZnO	26,69	25,20	—	—	23,64	28,94
P ₂ O ₅	18,43	9,01	—	—	19,01	19,90
As ₂ O ₅	—	10,41	—	—	—	—
H ₂ O	16,87	17,05	16	17,62	16,22	14,31
PbO	0,05	—	—	—	—	—
FeO	0,06	—	—	—	—	—
NiO	verschw. Spuren	—	—	—	—	—
SiO ₂	99,92%	99,01%	—	—	99,31%	99,79%

Tabelle V.

		CuO : ZnO	
		genau	ungefähr
{ Schrauf (I.) Schrauf (II.) Zsivny Veszelyit (Vaskó) Arakawaï Kipushit	$4 CuO \cdot P_2O_5 \cdot 5 H_2O$	—	—
	$7 (Cu, Zn) O \cdot (P, As)_2O_5 \cdot 9 H_2O^{1)}$	$= Cu_3 (PO_4)_3 \cdot Cu (OH)_3 \cdot 4 H_2O$	3,000 : 1,980
	$6 (Cu, Zn) O \cdot P_2O_5 \cdot 7 H_2O$	$= (Cu, Zn)_3 (PO_4)_3 \cdot 3 (Cu, Zn) (OH)_3 \cdot 4 H_2O$	3,000 : 2,070
	$6 (Cu, Zn) O \cdot P_2O_5 \cdot 7 H_2O$	$= (Cu, Zn)_3 (PO_4)_3 \cdot 3 (Cu, Zn) (OH)_3 \cdot 4 H_2O$	5,082 : 2,905
	$6 (Cu, Zn) O \cdot P_2O_5 \cdot 6 H_2O$	$= (Cu, Zn)_3 (PO_4)_3 \cdot 3 (Cu, Zn) (OH)_3 \cdot 3 H_2O$	4,523 : 3,557

4) Nach Rammelsberg (Dana).

ändern: und zwar scheinen sowohl die Brechungsexponenten als die Auslöschungswinkel im allgemeinen zu wachsen.

Tabelle VI.

		$CuO : ZnO$	$a : b : c$	$Bx_a : c$
Arakawait		3 : 4,7	¹⁾ 0,750 : 1 : 1,025	35 $\frac{2}{3}$ °
Veszelyit	{ Broken Hill	—	0,71 : 1 : 0,95	etwa 33°
	{ Vaskő	3 : 2,0	0,729 : 1 : 0,954	etwa 39° ²⁾
Kipushit		3 : 2,4	0,740 : 1 : 0,906	41°



		n_g	n_m	n_p
Arakawait		1,658	1,622	1,618
Veszelyit	{ Broken Hill	—	1,63 ³⁾	—
	{ Vaskő	1,695	1,658	1,640
Kipushit		1,74	—	1,63

Auf Zusammenhänge zwischen den genannten vier Mineralien hat man bereits hingewiesen. Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, hält R. Ohashi den Arakawait mit dem Veszelyit von Broken Hill identisch, Buttgenbach hält den Kipushit zweifellos identisch mit dem Veszelyit von Broken Hill und isomorph mit dem Veszelyit von Vaskő.

Auf Grund meiner eigenen Untersuchungen ergibt sich folgendes:

Der Veszelyit von Vaskő ist morphologisch, und zwar sowohl hinsichtlich der Winkelwerte bzw. des Achsenverhältnisses als des Habitus, identisch mit dem Veszelyit von Broken Hill. Die chemische Zusammensetzung dieser beiden Mineralien ist miteinander nicht streng vergleichbar, da keine vollständige chemische Analyse des Minerals von Broken Hill vorliegt. Da aber der Wassergehalt für die beiden Mineralien nahezu gleich ist, und das Mineral von Broken Hill laut Originalabhandlung nur wenig oder gar kein Arsen enthält, kann das letzterwähnte Mineral im Chemismus nicht wesentlich von demjenigen von Vaskő abweichen, demzufolge diese zwei Mineralien derselben Spezies angehörig betrachtet werden können.

Mit dem Arakawait stimmt der Veszelyit von Vaskő praktisch vollkommen hinsichtlich der chemischen Gesamtformel überein; nur im Verhältnis $CuO : ZnO$ ist eine kleine Abweichung (s. Tabelle V); auch morphologisch besteht kein wesentlicher Unterschied.

1) Die  und  -Zeichen bedeuten das Anwachsen bzw. die Abnahme der unmittelbar voranstehenden Zahlenwerte.

2) Krenners Wert von 23 $\frac{1}{2}$ °, welcher sich in die Reihe nicht einfügt, wurde außer acht gelassen.

3) Dieser ungefähre Wert bezieht sich wohl auf die durchschnittliche Lichtbrechung.

Dem Kipushit steht unser Mineral morphologisch, und zwar sowohl nach Winkelwerten als Habitus sehr nahe, seine chemische Gesamtformel weicht bloß wenig von der des Kipushites ab (7 Moleküle Wasser beim Veszelyit von Vaskő, 6 Moleküle beim Kipushit [Tabelle V]). Die Ursache dieser letztgenannten Abweichung kann in der chemischen Analyse des Kipushites liegen.

Die geringe Abweichung, die sich so beim Achsenverhältnisse des Arakawaites als bei demjenigen des Kipushites zeigt, kann nach der Tabelle VI mit dem Unterschied im Verhältnisse $CuO : ZnO$ befriedigend erklärt werden und, wie es scheint, ebenso die Änderung eines Teiles der optischen Konstanten.

Nach dem Gesagten kann der Veszelyit von Vaskő hauptsächlich auf Grund seiner morphologischen und chemischen Eigenschaften mit dem Veszelyit von Broken Hill, mit dem Arakawait und ferner mit größter Wahrscheinlichkeit auch mit dem Kipushit als identisch betrachtet werden. Die Identität mit dem letztgenannten Mineral könnte streng nur eine neue Analyse des Kipushites entscheiden¹⁾. Der Arakawait weicht bloß im Verhältnisse $CuO : ZnO$ vom Veszelyit von Vaskő ab, und es wird sich auf Grund neuer Analysen wahrscheinlich dasselbe vom Veszelyit von Broken Hill und vom Kipushit ergeben.

Nach alledem stellen alle diese vier Mineralien, die unter drei verschiedenen Namen beschrieben wurden, durch die Formel



charakterisierbare isomorphe Mischungen dar, also vier verschiedene Varietäten ein und derselben Mineralart mit verschiedenem Cu - und Zn -Gehalt, entsprechend einer verschieden weitgehenden isomorphen Vertretung der beiden Atomarten Cu und Zn . Nach dem Prinzip der Priorität wäre zur Benennung der Mineralart der Name Veszelyit zu gebrauchen, da dieser der erst entdeckten Varietät, dem Mineral von Vaskő, gegeben wurde.

Aus dem Mitgeteilten ist ersichtlich, daß man kein verwandtes Mineral kennt, welches sich vom Veszelyit durch einen wesentlichen Gehalt an Arsensäure an Stelle der Phosphorsäure unterscheiden würde. Endlich soll noch erwähnt werden, daß die reinen Komponenten der obengenannten isomorphen Mischungen in der Natur nicht bekannt sind.

Die von den einzelnen Autoren an den verschiedenen Varietäten des Veszelyites beobachteten Formen habe ich mit den auf die Original-

1) Eine solche Untersuchung ist mir persönlich nicht möglich, da ich in Katanga das hierzu notwendige Material nicht erhalten konnte.

aufstellung der Autoren sich beziehenden Millerschen Symbolen und den Originalbuchstaben, nebst den für die Aufstellung von Schrauf (II.) sich ergebenden Symbolen in der Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Veszelyit					Ara-kawait	Kipushit		Das für die Orientierung von Schrauf (II.) sich ergebende Symbol
Vaskő				Broken Hill	Ara-kawa Mine	Kipushi		
Zsivny ¹⁾	Krenner	Schrauf (II.)	Schrauf (I.)	Mennell-Spencer ²⁾	Waka-bayashi-Komada	Buttgenbach (I.) ³⁾	Buttgenbach (II.) ⁴⁾	
$m\{110\}$	$m\{110\}$	$e\{110\}$ $\varepsilon\{1\bar{1}0\}$	$\eta\{0\bar{1}1\}$ $e\{011\}$	$m\{110\}$	$m\{110\}$	$d\frac{1}{2}\{111\}$	$e^1\{011\}$	
$e\{011\}$	$d\{011\}$	$M\{0\bar{1}1\}$ $m\{011\}$	$M\{110\}$ $m\{1\bar{1}0\}$	$e\{011\}$	$e\{011\}$	$b\frac{1}{2}\{111\}$	$m\{110\}$	$\{011\}$
$a\{100\}$	—	—	—	$a\{100\}$	$a\{100\}$	—	—	$\{100\}$
—	—	—	$B\{010\}$	—	—	—	—	$\{010\}$
—	—	$\delta\{201\}$	—	—	—	—	—	$\{201\}$
$\{511\}$	—	—	—	—	—	—	—	$\{511\}$
$\{253\}$	—	—	—	—	—	—	—	$\{253\}$
—	—	$\sigma\{121\}$	$p\{121\}$ $\pi\{121\}$	—	$l\{121\}$	$m\{110\}$	$s\{121\}$	$\{121\}$
$\{594\}$	—	—	—	—	—	—	—	$\{594\}$
—	—	—	—	—	$i\{111\}$	$h^2\{210\}$	$b\frac{1}{2}\{111\}$	$\{111\}$
—	—	—	—	—	$n\{524\}$	—	—	$\{524\}$
—	—	—	—	—	$p\{526\}$	—	—	$\{526\}$
—	—	—	—	—	—	$t\{421\}$	$t'\{345\}$	$\{543\}$
—	—	—	—	—	$o\{311\}$	—	—	$\{311\}$
X	—	—	—	—	—	—	—	—
Y	—	—	—	—	—	—	—	—
Z	—	—	—	—	—	—	—	—

1) Über die Riefung siehe S. 99.

2) Die Flächen von $\{100\}$ und $\{110\}$ sind parallel der vertikalen Prismenkante, diejenigen von $\{011\}$ parallel der Kante $(100)(011)$ gerieft (Spencer, l. c. S. 72).

3) Die Flächen von t sind parallel der Kombinationskante mit $d\frac{1}{2}$ gerieft (Buttgenbach, l. c. S. 907).

4) Die Lévy'schen Symbole bei Buttgenbach (l. c. S. 909) $b^1b\frac{1}{2}g^1$, $b\frac{1}{2}b\frac{1}{2}h^1$ und $b\frac{1}{2}b\frac{1}{2}g\frac{1}{2}$ sind falsch und in derselben Reihenfolge durch $s = b\frac{1}{2}d^1g^1$, $t = d\frac{1}{2}d\frac{1}{2}h^1$ und $t' = b\frac{1}{2}d^1g\frac{1}{2}$ zu ersetzen.

Budapest, den 10. Januar 1931. Mineralogisch-paläontologische Abteilung des Magyar Nemzeti Muzeums.

Eingegangen den 21. Januar 1932.

Contribution to the structure of malachite.

By

H. Brasseur, Liège-Pasadena.

(With 1 figure and 1 plates.)

Malachite is a basic carbonate of copper, the formula of which is $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ and which crystallizes in the holoedral class of the monoclinic system.

Two orientations have been considered for the unit-cell.

Descloizeaux assumed the axial ratios to be

$$a : b : c = .8809 : 1 : .4012$$

with an angle β between (001) and (100) = $61^\circ 50'$. In this case, the perfect cleavage which occurs in malachite has the indices (001). Goldschmidt considered the orientation given by

$$a : b : c = .7823 : 1 : .4036$$

with an angle $\beta = 91^\circ 03'$, the cleavage plane being (101).

Though the indices of the same face are different in these orientations, the volume of the unit-cell remains unaffected. As from Haüy's law it is impossible to decide between these two orientations, it is convenient to use Goldschmidt's so long as the data obtained by an X-ray analysis confirm its accuracy.

The optical properties, especially the double refractivity and the position of the ellipsoid, are interesting. According to Niggli¹⁾, the indices n_g and n_p lie in the (010)-plane and n_m coincides with the symmetry axis. n_p includes with a vertical an angle of $23^\circ 30'$

The values of the indices are

$$n_g = 1.909,$$

$$n_m = 1.875,$$

$$n_p = 1.655.$$

From this, it may already be seen that the CO_3 -group must be almost perpendicular to n_p and also almost parallel to n_g and n_m .

1) Cf. P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie. II. Spezielle Mineralogie, p. 643.

P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, p. 159.

Another interesting feature is the existence of a very frequent twin with (100) as twin plane.

The investigation of the structure of such a compound is not only interesting from the point of view of the interpretation of the physical properties from the structure, but also from the point of view of the knowledge of bonds which link groups with each other.

Unit-cell and space-group.

The dimensions of the unit-cell have been determined by means of rotation-photographs taken with c , a , b as successive rotation axes.

The specimen used for the experiments consisted in an agglomerate of two crystals tabular along the (001)-face. The best of these two crystals was used in order to obtain rotation-photographs.

Although the crystal was tabular along the (001)-face, this form did not occur. It was however impossible to tell whether it was originally present on the crystal as the (101) cleavage is extremely easy and might have taken place accidentally.

The forms present on the crystal used were

(101), (110) and (100).

The lengths of the axes obtained in that way are

$$a = 9.38 \text{ \AA},$$

$$b = 11.95 \text{ \AA},$$

$$c = 3.18 \text{ \AA}.$$

Using the value of β given by Goldschmidt and the mean value 3.97 of the densities given by Dana (3.9 to 4.03), it is found that there are 4 molecules in the unit-cell.

The axial ratios obtained are

$$a : b : c = .7845 : 1 : .266$$

and accordingly the real c -axis is $\frac{2}{3}$ of the c -axis usually considered by the mineralogists.

The halvings observed being

$$(0k0) \text{ if } k \text{ is odd}$$

and

$$(h0l) \text{ if } h \text{ is odd,}$$

the space-group is $C_{2h}^6 \cdot (P2_1/a)$.

The symmetry elements characteristic of this space-group are

1° Symmetry centres 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$;

$00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;

$0\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}00$;

$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$;

2° Glide planes (gliding component $a/2$)

$$(010)\frac{1}{4} \quad (010)\frac{3}{4}.$$

3° Screw axes

$$\frac{1}{2}^0[010],$$

$$\frac{2}{3}^0[010],$$

$$\frac{1}{2}^{\frac{1}{2}}[010],$$

$$\frac{2}{3}^{\frac{1}{2}}[010].$$

The associated coordinates being

$$m \ n \ p; \bar{m} + \frac{1}{2}, \ n + \frac{1}{2}, \bar{p}; \ m + \frac{1}{2}, \ \bar{n} + \frac{1}{2}, \ p; \ \bar{m} \ \bar{n} \ \bar{p},$$

the structure-factor is

$$4 \cos (h \theta_1 + l \theta_2) \cos k \theta_3$$

for planes with $(h + k)$ even and

$$-4 \sin (h \theta_1 + l \theta_2) \sin k \theta_3$$

for planes with $(h + k)$ odd.

The reflections obtained are given in the table I. For all of them the intensities have been checked qualitatively from the blackness of the corresponding spot on the plate.

Table I.

Plane	Intensity	Plane	Intensity	Plane	Intensity
200	v. w.	770	m. s.	2.13.0	—
400	s.	880	—	2.14.0	m. s.
600	v. w.	120	v. s.	310	m. s.
800	s.	130	v. s.	320	m. s.
10.0.0	v. v. w.	140	w.	340	v. w.
12.0.0	m. s.	150	s.	350	s.
020	s.	160	m. s.	360	w.
040	s.	170	s.	370	s.
060	s.	180	m. s.	380	m. s.
080	v. w.	190	w.	390	m. s. to s.
0.10.0	w. to m. s.	1.10.0	—	3.10.0	v. v. w.
0.12.0	v. w.	1.11.0	—	3.11.0	v. v. w.
0.14.0	—	1.12.0	w.	3.12.0	v. v. w.
0.16.0	v. w.	210	—	410	—
001	—	230	—	420	w.
002	w.	240	v. v. s.	430	v. w.
003	v. v. w.	250	s.	450	v. w.
004	s.	260	w. to m. s.	460	m. s.
110	—	270	—	470	w.
220	s.	280	s.	480	—
330	s.	290	v. v. w.	490	extr. w.
440	—	2.10.0	—	4.10.0	s.
550	v. s.	2.11.0	—	4.11.0	v. v. w.
660	—	2.12.0	v. v. w.	4.12.0	w.

Table I (continuation).

Plane	Intensity	Plane	Intensity	Plane	Intensity
540	w.	40.3.0	w.	60I	m. s.
520	s.	40.4.0	w.	61I	w.
530	m. s.	40.5.0	—	62I	v. w.
540	v. v. w.	40.6.0	—	63I	—
560	w.	40.7.0	v. w.	64I	v. v. w.
570	m. s.	40.8.0	extr. w.	65I	v. v. w.
580	w. to m. s.	41.1.0	v. w.	66I	v. v. w.
590	extr. w.	41.2.0	—	67I	—
5.10.0	—	41.3.0	v. w. to w.	68I	—
5.11.0	v. v. w.	41.4.0	—	69I	extr. w.
610	—	41.5.0	—	71I	—
620	m. s. to s.	41.6.0	extr. w.	72I	v. w.
630	m. s.	41.7.0	w.	73I	extr. w.
640	s. to v. s.	41.8.0	—	74I	m. s.
650	—	41.9.0	m. s.	75I	m. s.
670	m. s.	42.1.0	v. v. w.	76I	m. s.
680	m. s.	42.2.0	w.	77I	m. s.
690	v. w.	42.3.0	v. w.	78I	—
710	m. s. to s.	20I	v. v. s.	79I	w.
720	m. s.	21I	v. s.	80I	—
730	s.	31I	m. s.	81I	v. w.
740	w.	32I	m. s.	82I	w.
750	—	33I	s.	83I	—
760	v. w.	34I	s.	84I	m. s.
780	w.	35I	v. v. w.	85I	v. w.
790	m. s. to s.	36I	v. s.	86I	—
810	w.	37I	v. w.	87I	—
820	w.	40I	w.	88I	w.
830	v. w.	41I	v. v. w.	89I	v. w.
840	v. v. w.	42I	s.	91I	extr. w.
850	—	43I	m. s.	92I	w.
860	v. w.	44I	v. s.	93I	v. w.
870	w.	45I	—	94I	—
910		46I	v. w.	95I	—
920		47I	—	96I	—
930	extr. w.	48I	w.	97I	v. w.
940		51I	extr. w.	98I	w.
950	s.	52I	s.	99I	w.
960	—	53I	w.	10.0.I	m. s.
970	m. s.	54I	—	10.1.I	—
980	w.	55I	m. s.	10.2.I	—
990	—	56I	—	10.3.I	extr. w.
10.1.0	v. w.	57I	v. w. to w.	10.4.I	—
10.2.0	w. to m. s.	58I	m. s.	10.5.I	—

Table I (continuation).

Plane	Intensity	Plane	Intensity	Plane	Intensity
10.6.1	extr. w.	221	s.	591	v. v. w.
10.7.1	—	231	v. w.	601	m. s.
10.8.1	extr. w.	241	—	611	m. s.
11.1.1	—	251	—	621	v. w.
11.2.1	extr. w.	261	v. v. w.	631	v. v. w.
11.3.1	—	271	m. s.	641	—
602	v. w.	311	s.	651	—
612	v. v. w.	321	s.	661	—
622	v. w. to w.	331	—	671	w. to m. s.
632	m. s.	341	—	711	—
712	extr. w.	351	v. s.	721	—
722	m. s.	401	v. w.	731	—
732	—	411	—	741	v. v. w.
742	extr. w.	421	w.	751	s.
752	v. w.	431	v. s.	761	m. s.
802	w.	441	m. s.	801	v. w.
812	w.	451	w.	811	—
822	—	461	—	821	v. w.
832	—	471	w. to m. s.	831	s.
842	v. w.	511	s.	841	v. w.
942	w.	521	—	851	—
952	—	531	s.	861	—
962	w.	541	m. s.	871	m. s.
10.0.2	extr. w.	551	extr. w.	911	w.
12.0.2	v. w. to w.	561	v. w.	921	v. v. w.
201	v. v. s.	571	v. v. w.	931	w.
211	s.	581	—	10.1.1	v. v. w.

v. v. s. = very very strong

v. s. = very strong

s. = strong

m. s. to s. = medium strong to strong

m. s. = medium strong

w. = weak

v. w. = very weak

v. v. w. = very very weak

extr. w. = extremely weak

Coordinates of the copper atoms.

Since the unit-cell contains

8 Cu atoms,

4 C atoms,

12 O atoms,

8 OH groups

and the only twofold positions are in symmetry centres, the possibilities for the copper atoms are

$$1^\circ \quad 2 + 2 + 2 + 2,$$

$$2^\circ \quad 4 + 2 + 2,$$

$$3^\circ \quad 4 + 4.$$

It may be seen that the first case is not admissible as such positions of the copper atoms would yield all $(0k0)$ and $(h00)$ reflections very strong. Moreover, the copper atoms are obviously too close to each other.

In the second case, the θ_1 and θ_2 coordinates of the twofold copper atoms can be

$$\text{either } \theta_1 = 0 \quad \theta'_1 = 0 \quad \theta_2 = 0 \quad \theta'_2 = 0$$

$$\text{or } \theta_1 = 0 \quad \theta'_1 = 0 \quad \theta_2 = 0 \quad \theta'_2 = 180.$$

The first possibility of this second case must be thrown out on account of the obviously too short distance between the copper atoms; in the second possibility, in order to explain the $(h00)$ spectra, it is necessary to suppose for the fourfold copper atoms $\theta_1 = 90$ and under those conditions, reflections of the type $(1k0)$, $(3k0)$, $(5k0)$, $(7k0)$, ... for k odd would be expected to be very weak.

The only remaining possibility is now $4 + 4$ i. e. two sets of copper atoms in fourfold positions.

The large F -value of the copper atoms compared with the relatively small ones of the oxygen and carbon atoms facilitates the determination of the coordinates of the copper atoms. It may be reasonably assumed that for most of the reflections, especially those of the general type, the contribution of the 20 oxygen atoms to the structure factor is less than 10 the maximum contribution of one oxygen atom. For low order reflections, the contribution of an oxygen atom is less than $\frac{1}{3}$ of a copper atom contribution and for high order reflections, it may be $\frac{1}{3}$ of the latter, so that the contribution of the oxygen and carbon atoms is always small compared with the maximum contribution of the copper atoms.

If $\theta_1 = \alpha$, $\theta_2 = \beta$, $\theta_3 = \gamma$ be one of the possible sets of coordinates of atoms (where α is positive and included between 0 and 180° , β is positive and included between 0 and 180° , and γ a positive or negative value included between -180° and 180°) which satisfy the spectra, it may be shown that the consideration of the 7 sets

1)	$\pi + \alpha$	$\pi + \beta$	$\pi + \gamma$,
2)	$\pi + \alpha$	$\pi + \beta$	γ ,
3)	$\pi + \alpha$	β	$\pi + \gamma$,
4)	α	$\pi + \beta$	$\pi + \gamma$,
5)	$\pi + \alpha$	β	γ ,
6)	α	$\pi + \beta$	γ ,
7)	α	β	$\pi + \gamma$,

respectively for θ_1 , θ_2 , θ_3 does not yield any new solution.

The associated coordinates being as previously mentioned

$$\begin{aligned} m \ n \ p, \quad \bar{m} + \frac{1}{2} \ n + \frac{1}{2} \ \bar{p}, \\ m + \frac{1}{2} \ \bar{n} + \frac{1}{2} \ p, \quad \bar{m} \ \bar{n} \ \bar{p}, \end{aligned}$$

the 1 set is identical to $(\equiv) \pi - \alpha \ \pi - \beta \ \pi - \gamma$ and this would be among the possible sets already considered. In the same way,

$$\begin{aligned} (2) &\equiv \pi - \alpha & -\pi - \beta & -\gamma &\equiv \pi - \alpha & \pi - \beta & -\gamma, \\ (3) &\equiv 2\pi + \alpha & \pi - \beta & \pi + \gamma &\equiv \alpha & \pi - \beta & -(\pi - \gamma), \\ (4) &\equiv \pi - \alpha & 2\pi + \beta & -(\pi + \gamma) &\equiv \pi - \alpha & \beta & \pi - \gamma, \\ (5) &\equiv 2\pi + \alpha & \pi - \beta & \gamma &\equiv \alpha & \pi - \beta & -\gamma, \\ (6) &\equiv \pi - \alpha & 2\pi + \beta & -\gamma &\equiv \pi - \alpha & \beta & -\gamma, \\ (7) &\equiv \alpha & \beta & -(\pi - \gamma), \end{aligned}$$

so that in the further research, we shall be entitled to consider only positive values of θ_1 included between 0 and 180° , positive values of θ_2 included between 0 and 180° and all possible values of θ_3 .

θ_1 coordinates.

The very strong (800) reflection shows that there are only 2 possibilities

$$A) \theta_1 = 0, 45, 90, 135^1) \quad \theta'_1 = 0, 45, 90, 135$$

any value of the first set being associable with any one of the second set.

$$B) \theta_1 = 22.5, 67.5, 112.5, 157.5 \quad \theta'_1 = 22.5, 67.5, 112.5, 157.5$$

under the same conditions of association.

The association of $\theta_1 = 45$ and $\theta'_1 = 135$ is impossible as all reflections of the type (2.2k.0) would be weak.

Combinations of $\theta_1 =$ even multiple of 45 with $\theta'_1 =$ odd multiple of 45 are not admissible according to the strong (400) and the medium strong (12.0.0) reflections which would be very weak.

Values of the B-set cannot be taken in account because all reflections of the type (4.2k.0) would be very weak.

Finally, the only associable values are 0 and 90.

$$\begin{aligned} \text{The combinations } \theta_1 = 0 & \quad \theta'_1 = 0 \\ \text{and } \theta_1 = 90 & \quad \theta'_1 = 90 \end{aligned}$$

would yield strong (200), (600), (10.0.0) reflections. As this is not the case, the only possible association is

$$\theta_1 = 0 \quad \theta'_1 = 90.$$

θ_2 coordinates.

In order to obtain these coordinates, reflections of planes ($h k 0$) with high indices are very helpful.

(4.10.0) and (2.14.0) being strikingly relative strong reflections, have been used for a first approximation. It is temporarily assumed that the contribution of the copper atoms to those reflections be maximum.

1) All angles expressed in degrees.

3° for θ_2	{ 0, 25.7, 51.4, 77.1, 102.8, 128.5, 154.2	
values common to	{ and	
	{ 18, 54, 90, 126, 162	
with for θ'_2	{ 12.8, 38.6, 64.3, 90, 115.6, 141.3, 167	
values common to	{ and	
	{ 18, 54, 90, 126, 162	
i. e.	$\theta_2 = 51-54, 126-129$	$\theta_1 = 0$
	$\theta'_2 = 13-18, 90, 162-167$	$\theta'_1 = 90.$
4° for θ_2	{ 12.8, 38.6, 64.3, 90, 115.6, 141.3, 167	
values common to	{ and	
	{ 18, 54, 90, 126, 162	
with for θ'_2	{ 0, 25.7, 51.4, 77.1, 102.8, 128.5, 154.2	
values common to	{ and	
	{ 18, 54, 90, 126, 162	
i. e.	$\theta_2 = 13-18, 90, 162-167$	$\theta_1 = 0$
	$\theta'_2 = 51-54, 126-129$	$\theta'_1 = 90.$

The comparison of the observed intensities of several reflections with the contribution of copper atoms¹⁾ is shown in table II for each possibility ($\theta_1 = 0$, $\theta'_1 = 90$).

Table II.

θ_2	θ'_2	080 v. v. w.	280 s.	480 —	150 s.	170 s.	350 s.	370 s.	390 m. s. to. s.
0	37.5	+6.0	+2.0	+6.0	+4.0	+4.0	+4.0	+4.0	+4.0
0	142.5	+6.0	+2.0	+6.0	+4.0	+4.0	+4.0	+4.0	+4.0
75	37.5	—	-4.0	—	+3.9	-3.9	+3.9	-3.9	+2.8
75	142.5	—	-4.0	—	+3.9	-3.9	+3.9	-3.9	+2.8
105	37.5	—	-4.0	—	-3.9	+3.9	-3.9	+3.9	-2.8
105	142.5	—	-4.0	—	-3.9	+3.9	-3.9	+3.9	-2.8
37.5	0	+6.0	-2.0	+6.0	-4.0	-.5	-4.0	-.5	+3.6
142.5	0	+6.0	-2.0	+6.0	+4.0	+.5	+4.0	+.5	-3.6
37.5	75	—	+4.0	—	-4.0	-.5	-4.0	-.5	+3.6
142.5	75	—	+4.0	—	+4.0	+.5	+4.0	+.5	-3.6
37.5	105	—	+4.0	—	-4.0	-.5	-4.0	-.5	+3.6
142.5	105	—	+4.0	—	+4.0	+.5	+4.0	+.5	-3.6
52.5	15	—	+4.0	—	-.5	+4.0	-.5	+4.0	-1.6
52.5	90	+6.0	-2.0	+6.0	-.5	+4.0	-.5	+4.0	-1.6
52.5	165	—	+4.0	—	-.5	+4.0	-.5	+4.0	-1.6
127.5	15	—	+4.0	—	+.5	-4.0	+.5	-4.0	+1.6
127.5	90	+6.0	-2.0	+6.0	+.5	-4.0	+.5	-4.0	+1.6
127.5	165	—	+4.0	—	+.5	-4.0	+.5	-4.0	+1.6
15	127.5	—	-4.0	—	+1.0	-1.0	+1.0	-1.0	-2.8
90	127.5	+6.0	+2.0	+6.0	—	—	—	—	—
165	127.5	—	-4.0	—	-1.0	+1.0	-1.0	+1.0	+2.8
15	52.5	—	-4.0	—	+1.0	-1.0	+1.0	-1.0	-2.8
90	52.5	+6.0	+2.0	+6.0	—	—	—	—	—
165	52.5	—	-4.0	—	-1.0	+1.0	-1.0	+1.0	+2.8

1) Expressed in number of atoms.

From this, we see that only 4 possibilities are admissible i. e.

	1	2	3	4
θ_1	0	0	0	0
θ'_1	90	90	90	90
θ_3	75	75	105	105
θ'_3	37.5	142.5	37.5	142.5

It may be shown that these possibilities are not different from each other as all can be changed into the first one by means of symmetry operations of the space-group and eventual changes of signs of the axes. These coordinates are not absolutely accurate. In fact, some high order reflections are not accounted for by these coordinates such as

(11.9.0) m. s., (95.0) s., (97.0) w. to m. s., (79.0) m. s. to s.

Assuming θ'_1 to be 90, the contribution of the copper atoms to these reflections would be less than 4 Cu atoms maximum contribution which is obviously too weak.

In order to increase this contribution, it is advisable to take

$$\theta'_1 = 90 + \alpha$$

(90 — α would make the previous reflections still weaker) where α is larger than 4°.

It is possible to show from the (10.0.0) and (12.0.0) reflections that α is not larger than 5°. Table III is a comparison which allows for this conclusion.

Table III.

θ'_1	10.0.0 v. v. w.	12.0.0 m. s.
95	+ 1.4	+ 6.0
96	+ 2.0	+ 5.2
97	+ 2.6	+ 4.4
98	+ 3.3	+ 3.6
99	+ 4.0	+ 2.8
100	+ 4.7	+ 2.0

This table is obtained by assuming $\theta_1 = 0$, but as a variation of θ_1 would weaken both (10.0.0) and (12.0.0), the previous conclusion still holds.

On the other hand, assuming θ_1 different of 0 i. e., for instance, = $\pm 3^\circ$ (with $\theta'_1 = 95$) enables one to find agreement between observed and calculated intensities of reflections for which $(h + k)$ is even, but not for reflections with $(h + k)$ odd so that $\theta_1 = 0$ is the most suitable value.

Therefore, the only possibility is

θ_1	θ_2	θ'_1	θ'_3
0	75	95	37.5.

θ_3 coordinates.

For a search of the θ_3 coordinates, the consideration of ($h0l$) reflections is very helpful.

The reflections

20 $\bar{1}$	v. v. s.	40 $\bar{1}$	w.
60 $\bar{1}$	m. s. to s.	80 $\bar{1}$	—
10.0. $\bar{1}$	m. s. to s.		
201	v. v. s.	401	v. w.
601	m. s.	801	v. w.

together with θ_1 and θ'_1 coordinates indicate that a set

$$\theta_3 = \pm \alpha \quad \theta'_3 = \pm (\pi \pm \alpha)$$

must be chosen where $0 < \alpha \leq 45$.

Considering reflections of the type $(2k.0.1)$ or $(2k.0.\bar{1})$ where k is odd, it is reasonable to admit that the contribution of the copper atoms to those reflections be almost maximum. This yields

$$\cos \pm \theta_3 + \cos [95 \times 2k \pm \theta'_3] = \text{maximum}$$

i. e.

$$\cos (\pm \theta_3) = -\cos (\pm \theta'_3).$$

Now, θ_3 and θ'_3 cannot be 0 and 180 as these values would not account for the $(00l)$ spectra. Moreover, all high order reflections (hkl) would have almost the same intensities as the corresponding (hkl) ones and this is not verified.

In order to explain the $(00l)$ spectra and reflections of the type $(2m.0.\bar{2})$, it was found convenient to use the values

$$\alpha = 45$$

$$\text{or } \alpha = 135.$$

According to the possible signs of θ_3 , θ'_3 , the actual number of possibilities for the Cu atoms is 8. The corresponding coordinates are the following

	θ_1	θ_2	θ_3	θ'_1	θ'_2	θ'_3
1	0	75	+ 45	95	37.5	+ 135
2	0	75	— 45	95	37.5	— 135
3	0	75	+ 45	95	37.5	— 135
4	0	75	— 45	95	37.5	+ 135
5	0	75	+ 135	95	37.5	+ 45
6	0	75	— 135	95	37.5	— 45
7	0	75	+ 135	95	37.5	— 45
8	0	75	— 135	95	37.5	+ 45

It can be easily shown that these 8 possibilities do not all give different contributions of the copper atoms to the intensity of any reflection. From this point of view,

1 and 6

2 „ 5

3 „ 8

4 „ 7

are respectively equivalent. A calculation of the intensities of reflection for the possibilities 5 to 8 is therefore needless. The following table IV shows the contributions of the copper atoms to all reflections for the 4 first possibilities.

Table IV.

Plane	Observed	1	2	3	4
20I	v. v. s.	+ 5.1	+ 6.0	+ 6.0	+ 5.1
21I	v. s.	— .8	+ 1.2	— 4.2	+ 4.6
31I	w. to m. s.	— 2.1	+ 2.3	+ 2.3	— 2.1
32I	m. s.	+ .5	+ 4.7	+ 1.9	+ 3.3
33I	m. s.	— .6	— 2.8	— 2.8	— .6
34I	s.	3.5	— .3	+ 4.5	— 1.3
35I	v. v. w.	+ 6.1	+ .7	+ .7	+ 6.1
36I	v. s.	— 4.2	+ .4	— 5.2	+ 1.4
40I	w.	+ 1.1	— .6	— 2.8	— .6
41I	v. v. w.	— 4.9	+ 3.7	— 1.7	+ .5
42I	s.	— 2.8	— 3.3	— 3.3	— 2.8
43I	m. s.	— .6	+ 1.1	+ 4.3	— 6.0
44I	v. s.	+ 2.8	+ 4.5	+ 4.5	+ 2.8
45I	—	— .2	+ .5	— .9	+ 1.2
46I	v. w.	+ 1.1	+ 2.5	+ 2.5	+ 1.1
47I	—	+ 3.1	— 1.0	— 2.4	+ 4.3
48I	w.	— 2.2	— 3.2	— 3.2	— 2.2
51I	extr. w.	+ 3.7	— .4	— .4	+ 3.7
52I	s.	— .1	— 2.2	— 5.0	+ 2.7
53I	w.	— 3.4	— 1.4	— 1.4	— 3.4
54I	—	+ 3.1	— 4.3	+ .5	— 1.7
55I	m. s.	— 1.1	+ 4.0	+ 4.0	— 1.1
56I	—	— 3.8	+ 5.4	.2	1.8
57I	v. w. to w.	— 3.2	— 2.5	— 2.5	— 3.2
58I	m. s.	+ 1.2	+ .9	+ 5.7	— 3.6
60I	m. s. to s.	+ 3.8	+ 6.7	+ 6.7	+ 3.8
61I	w.	— .4	— 2.1	+ 3.3	+ 5.0
62I	v. w.	— 2.1	— 1.4	— 1.4	— 2.1
63I	—	+ 5.5	— 1.1	+ 2.9	+ 1.5
64I	v. v. w.	+ .5	— 1.9	— 1.9	+ .5
65I	v. v. w.	— 1.3	+ .6	— .8	+ .1
66I	v. v. w.	— .7	— 2.7	— 2.7	— .7
67I	—	— 4.6	— .3	— 1.7	— 3.2
68I	—	— .9	— .5	+ .5	— .9
69I	extr. w.	+ .5	— 2.4	+ 1.6	— 3.5
71I	—	— 2.4	+ .1	+ .1	— 2.4
72I	v. w.	— .7	+ 5.2	+ 2.4	+ 2.1
73I	extr. w.	— .5	— 1.8	— 1.8	— .5
74I	m. s.	+ 2.7	— .4	+ 4.4	— 2.1
75I	m. s.	+ 6.6	+ 3.4	+ 3.4	+ 6.6
76I	m. s.	— 3.3	—	— 5.6	+ 2.3
77I	m. s.	— 2.3	— 2.7	— 2.7	— 2.3
78I	—	+ 1.8	— 5.8	— 1.0	— 3.0
79I	w.	— 1.6	+ 1.4	+ 1.4	— 1.6

Table IV (continuation).

Plane	Observed	1	2	3	4
80I	—	+ 2.4	— 1.2	— 1.2	+ 2.4
84I	v. w.	— 5.1	+ 2.9	— 2.5	+ .3
82I	w.	— 2.5	— 3.4	— 3.4	— 2.5
83I	—	— 1.7	— 1.6	— 2.4	— 5.7
84I	m. s.	+ 1.7	+ 4.8	+ 4.8	+ 1.7
85I	v. w.	— .1	+ .7	+ .7	+ 1.3
86I	—	—	+ 2.8	+ 2.8	—
87I	—	+ 3.2	+ .3	— 1.1	+ 4.6
88I	w.	— 1.6	— 3.4	— 3.4	— 1.6
89I	v. w.	+ 3.6	— 2.2	+ 1.8	— .4
91I	extr. w.	+ 3.9	+ .7	+ .7	+ 3.9
92I	w.	— 1.4	— 2.4	— 5.3	+ 1.4
93I	v. w.	— 3.6	— 2.0	— 2.0	— 3.6
94I	—	+ 2.4	— 4.4	— .4	— 2.4
95I	—	— 1.3	+ 2.7	+ 2.7	— 1.3
96I	—	— 2.8	+ 5.6	— 2.7	+ 2.8
97I	v. w.	— 3.3	— 2.7	— 2.7	— 3.3
10.0.I	m. s. to s.	+ 2.4	+ 6.8	+ 6.8	+ 2.4
60I	v. w.	+ 2.0	— 2.0	— 2.0	+ 2.0
61I	v. v. w.	— 5.9	+ 5.9	— 1.7	+ 1.7
62I	v. w. to w.	+ .5	— .5	— .5	+ .5
63I	m. s.	— .4	+ .4	+ 6.0	— 6.0
71I	extr. w.	+ 2.6	— 2.6	— 2.6	+ 2.6
72I	m. s.	+ .2	— .2	— 4.2	+ 4.2
73I	—	— 1.3	+ 1.3	+ 1.3	— 1.3
74I	extr. w.	+ 5.5	— 5.5	+ 2.3	— 2.3
75I	v. w.	— 3.2	+ 3.2	+ 3.2	— 3.2
80I	w.	— 2.5	+ 2.5	+ 2.5	— .5
81I	w.	— 2.0	+ 2.0	— 5.6	+ 5.6
82I	—	— .6	+ .6	+ .6	— .6
83I	—	+ 3.9	— 3.9	+ 1.7	— 1.7
20I	v. v. s.	+ 6.0	+ 5.1	+ 5.1	+ 6.0
21I	s.	+ 1.2	— 1.8	+ 4.6	— 4.2
22I	s.	— 1.6	— 1.8	— 1.8	— 1.6
23I	v. w.	— 4.1	+ 5.0	+ 1.0	— .1
24I	—	— 1.2	— .6	— .6	— 1.2
25I	—	+ 1.1	— 1.1	+ .3	— .3
26I	v. v. w.	— 2.3	— 1.6	— 1.6	— 2.3
27I	m. s.	+ 3.0	— 4.0	— 2.6	+ 1.6
31I	s.	+ 2.3	— 2.1	— 2.1	+ 2.3
32I	s.	+ 4.7	+ .5	+ 3.3	+ 1.9
33I	—	— 2.8	— .6	— .6	— 2.8
34I	—	— .3	— 3.5	— 1.3	+ 4.5
35I	v. s.	+ .7	+ 6.1	+ 6.1	+ .7

Table IV (continuation).

Plane	Observed	1	2	3	4
401	v. w.	— .6	+ 1.1	+ 1.1	— .6
411	—	+ 3.7	— 4.9	+ .5	— 1.7
421	w.	— 3.3	— 2.8	— 2.8	— 3.3
431	v. s.	+ 1.1	— .6	— 6.0	+ 4.3
441	m. s.	+ 4.5	+ 2.8	+ 2.8	+ 4.5
451	w.	+ .5	— .2	+ 1.2	— .9
461	—	+ 2.5	+ 1.1	+ 1.1	+ 2.5
471	w. to m. s.	— 1.0	+ 3.1	+ 4.3	— 2.4
511	s.	— .4	+ 3.7	+ 3.7	— .4
521	—	— 2.2	— .1	+ 2.7	— 5.0
531	s.	— 1.4	— 3.4	— 3.4	— 1.4
541	m. s. to s.	— 4.3	+ 3.1	— 1.7	+ .5
551	extr. w.	+ 4.0	— 1.1	— 1.1	+ 4.0
561	v. w.	+ 5.4	— 3.8	+ 1.8	+ .2
571	v. v. w.	— 2.5	— 3.2	— 3.2	— 2.5
581	—	+ .9	+ 1.2	— 3.6	+ 5.7
601	m. s.	+ 6.7	+ 3.8	+ 3.8	+ 6.7
611	m. s.	— 2.1	— .4	+ 5.0	+ 3.3
621	v. w.	— 1.4	— 2.1	— 2.1	— 1.4
631	v. v. w.	— 1.1	+ 5.5	+ 1.5	+ 2.9
641	—	— 1.9	+ .5	+ .5	— 1.9
651	—	+ .6	— 1.3	+ .1	— .8
661	—	— 2.7	— .7	— .7	— 2.7
671	w.	— .3	— 4.6	— 3.2	— 1.7
711	—	+ .1	— 2.4	— 2.4	+ .1
721	—	+ 5.2	— .7	+ 2.1	+ 4.4
731	—	— 1.8	— .5	— .5	— 1.8
741	v. v. w.	— .4	+ 2.7	— 2.1	+ 4.4
751	m. s.	+ 3.4	+ 6.6	+ 6.6	+ 3.4
761	v. v. w.	—	— 3.3	+ 2.3	— 5.6
801	v. w.	— 1.2	+ 2.4	+ 2.4	— 1.2
811	—	+ 2.9	— 5.1	+ .3	— 2.5
821	v. w.	— 3.4	— 2.5	— 2.5	— 3.4
831	s.	— 1.6	— 1.7	— 5.7	— 2.4
841	v. w.	+ 4.8	+ 1.7	+ 1.7	+ 4.8
851	—	+ .7	— .1	+ 1.3	+ .7
861	—	+ 2.8	—	—	+ 2.8
871	m. s.	+ .3	+ 3.2	+ 4.6	— 1.1
911	w.	+ .7	+ 3.9	+ 3.9	+ .7
921	v. v. w.	— 2.4	— 1.4	+ 1.4	— 5.3
931	w.	— 2.0	— 3.6	— 3.6	— 2.0

It can be seen from this table that disagreement occurs between calculated and observed intensities for the possibilities 1, 2, 4. On the

other hand, the agreement for the fourth possibility is very satisfactory, i. e. for

θ_1	θ_2	θ_3	θ'_1	θ'_2	θ'_3
0	75	45	95	37.5	225

Fig. 1 shows the actual positions of the copper atoms. According to the small value of the c -axis and to the optical properties mentioned

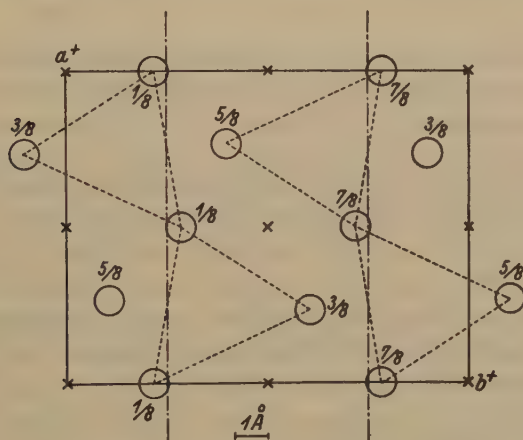


Fig. 1. Projection of the Cu-atoms.

$$a = 9.38 \text{ \AA}, \quad b = 11.95 \text{ \AA}, \quad c = 3.18 \text{ \AA}, \quad \beta = 91^\circ 03'.$$

above, the most probable position of the CO_3 -group is half way between two planes of copper atoms which form triangles slightly larger than the size of a CO_3 -group.

The smallest distance from an oxygen atom of a CO_3 -group to the surrounding copper atoms would be $= 2.25 \text{ \AA}$.

The distances between two copper atoms bound to the same oxygen atom of a given CO_3 -group would be 3.18 \AA ; the distances between two copper atoms bound to different oxygen atoms of the same CO_3 -group would be 4.7 , 4.8 and 5.2 \AA respectively.

As to the distances between two copper atoms linked to oxygen atoms of different CO_3 -groups, they would be 3.5 and 3.3 \AA respectively.

Summary.

The monoclinic cell containing 4 molecules has the dimensions

$$a = 9.38 \quad b = 11.95 \quad c = 3.18 \quad \beta = 91^\circ 03'.$$

The space group is $C_{2h}^5 - P 2_1/a$. The copper atoms have the following positions

$$Cu_I \begin{cases} \theta_1 = 0 \\ \theta_2 = 75 \\ \theta_3 = 45 \end{cases} \quad \text{and} \quad Cu_{II} \begin{cases} \theta'_1 = 95 \\ \theta'_2 = 37,5 \\ \theta'_3 = 225. \end{cases}$$

The most probable position of the CO_3 -groups is half way between two planes of copper-atoms which form triangles slightly larger than the size of a CO_3 -group.

It is with warmest thanks to Professor L. Pauling for his continuous interest in this work and for numerous advices. My thanks are also due to Dr. J. H. Sturdivant for much kindness which facilitated my work.

The crystal used was kindly supplied to me by Professor H. Buttgenbach. This work was made possible by the C. R. B. Educational Foundation to which my gratefulness is due.

Pasadena, December 1931.

Received January 15th, 1932.

Kreuzgitterspektren.

Von

M. v. Laue.

(Mit 6 Textfig.)

In der Physik spielen neuerdings neben den Raumgittern auch Kreuzgitter eine Rolle. Einerseits haben die Versuche über die Beugung von Molekularstrahlen an Einkristallen (im Gegensatz zu Elektronenstrahlen) immer ergeben, daß das Atomgitter der als Begrenzung auftretenden Netzebene die Interferenz hervorruft¹⁾. Nur Sugiura²⁾ meint, seine bei polykristallinen Metallniederschlägen auf Glas gefundenen Interferenzerscheinungen an Protonenstrahlen als Raumgitterwirkung auffassen zu sollen; eine Ansicht, gegen die wir gewisse Bedenken nicht unterdrücken können. Andererseits treten Herrmann und Krummacher³⁾ mit röntgenographischen Ergebnissen an flüssigen Kristallen hervor, welche sie mit kreuzgitterartigen Molekülanordnungen erklären. Es scheint deshalb an der Zeit, Überlegungen, wie sie für die Raumgitterinterferenzen gang und gäbe sind, auf Kreuzgitter zu übertragen. Insbesondere liegt uns an der Frage, was wir als Analogie zu dem Debye-Scherrer-Ringen zu erwarten haben, wenn wir einen Haufen gleicher Kreuzgitter ungeordnet zusammenwerfen und mit Strahlung bestimmter Wellenlänge bestrahlen.

§ 1. Wir kennzeichnen ein Kreuzgitter durch ein Paar primitiver Translationen \mathcal{A}_1 , \mathcal{A}_2 , und ordnen ihm ein »reziprokes« Kreuzgitter durch die Forderungen zu, daß dessen zwei Translationen \mathcal{B}_1 , \mathcal{B}_2 in derselben Ebene wie \mathcal{A}_1 , \mathcal{A}_2 liegen, daß ferner

$$(\mathcal{A}_1\mathcal{B}_1) = (\mathcal{A}_2\mathcal{B}_2) = 1, \quad (\mathcal{A}_1\mathcal{B}_2) = (\mathcal{A}_2\mathcal{B}_1) = 0$$

ist. Führen wir dann noch einen Einheitsvektor n senkrecht zu \mathcal{A}_1 , \mathcal{A}_2 ein, und zwar so, daß die 3 Vektoren \mathcal{A}_1 , \mathcal{A}_2 , n ein Rechtssystem bilden,

1) F. Knauer und O. Stern, Physik. Z. 53, 779. 1929; O. Stern, Naturw. 17, 391. 1929; J. Estermann und O. Stern, Physik. Z. 61, 95. 1930; Thomas H. Johnson, Physic. Rev. 35, 299 u. 1444. 1930; 36, 381. 1930; 37, 847. 1931.

2) R. Sugiura, Diffraction of proton waves, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 16, 29. 1934.

3) K. Herrmann und A. H. Krummacher, Röntgenuntersuchungen an kristallinen Flüssigkeiten IV. Z. Krist. 81, 317. 1932.

so sind die Grundvektoren des reziproken Gitters gegeben durch die Formeln:

$$\mathfrak{B}_1 = \frac{[\mathfrak{A}_2 n]}{[\mathfrak{A}_1 \mathfrak{A}_2]} \quad \mathfrak{B}_2 = \frac{[n \mathfrak{A}_1]}{[\mathfrak{A}_1 \mathfrak{A}_2]} \quad (1)$$

wie man leicht durch Einsetzen bestätigt.

Der Einheitsvektor \mathfrak{s}_0 weise in Richtung des einfallenden Strahles. Soll in der Richtung des Einheitsvektors \mathfrak{s} ein Interferenzmaximum liegen, so müssen die Bedingungen

$$(\mathfrak{A}_1, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h_1 \lambda, \quad (\mathfrak{A}_2, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h_2 \lambda \quad (1a)$$

mit ganzen Zahlen h_1, h_2 erfüllt sein. Um aus ihnen \mathfrak{s} zu ermitteln, führen wir ganz wie in der Theorie des Raumgitters

$$\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \mathfrak{S} \quad (2)$$

ein. Dann folgt aus (1), wenn wir sogleich die Größe

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3)$$

eingeführen:

$$k\mathfrak{S} = 2\pi(h_1\mathfrak{B}_1 + h_2\mathfrak{B}_2 + a\mathfrak{n}). \quad (4)$$

Die Zahl a ist zunächst noch unbestimmt. Jedoch übersieht man leicht, daß die Vektorgleichungen (2) und (4) gerade die 6 Aussagen enthalten, die man braucht, um die zwei unbekannten Bestimmungsstücke des Einheitsvektors \mathfrak{s} , die drei unbekannten Komponenten von \mathfrak{S} und die Zahl a zu ermitteln.

Übersichtlicher jedoch als die rechnerische Bestimmung von \mathfrak{s} ist

die geometrische Konstruktion¹⁾ (Fig. 1). Von dem Nullpunkt O des reziproken Gitters ziehe man den Vektor $OM = -k\mathfrak{s}_0$ und schlage um M die Kugel vom Halbmesser k . Ferner ziehe man von O aus den Vektor $OB = 2\pi(h_1\mathfrak{B}_1 + h_2\mathfrak{B}_2)$. In B errichte man sodann das Lot auf der Ebene der Vektoren $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2$, d. h. auf der Ebene des Kreuzgitters. Dies schneidet die Kugel in den Punkten S_1, S_2 . Jeder der beiden Vektoren OS läßt sich dann gleich

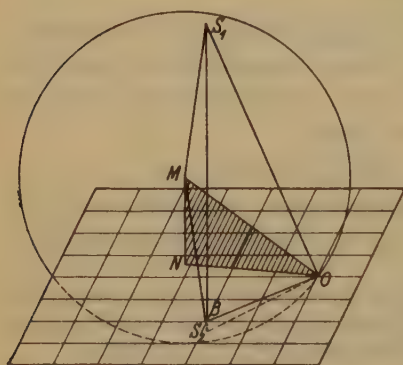


Fig. 1.

1) Ähnlich verfahren schon J. Estermann und O. Stern, l. c.

$k\zeta$ setzen. Denn einmal genügt er der Gleichung (4), insofern seine Projektion auf die Gitterebene gleich $2\pi(h_1\mathfrak{B}_1 + h_2\mathfrak{B}_2)$ ist, sodann ist auch Forderung (2) durch ihn erfüllt, die ja aussagt, daß $k\zeta$ die dritte Seite eines Dreiecks sein soll, dessen erste Seite durch den Vektor $k\mathfrak{s}_0$ bestimmt ist, während die zweite eben falls die Länge k hat. Die Vektoren MS_1 und MS_2 geben somit die Richtungen der beiden Einheitsvektoren \mathfrak{s}_1 und \mathfrak{s}_2 an, welche den Interferenzbedingungen¹⁾ genügen. Die Konstruktion führt immer zu einer Doppellösung, und zwar zu einer reellen, wenn das in B errichtete Lot die genannte Kugel schneidet, zu einer imaginären Doppellösung (die physikalisch die Bedeutung zweier inhomogenen ebenen Wellen hat), wenn es an der Kugel vorbei führt. Im Grenzfall der Berührung fallen beide Lösungen zu einer zusammen.

Verschieben wir in der Figur die Gitterebenen parallel, so daß sie nun durch M geht, so halbiert sie den Winkel zwischen MS_1 und MS_2 . Die Strahlen \mathfrak{s}_1 und \mathfrak{s}_2 liegen somit spiegelbildlich zueinander bezüglich der Ebene. Bei einem undurchsichtigen Gitter tritt daher nur \mathfrak{s}_1 auf.

§ 2. Vergleichen wir diese Konstruktion mit der Ewaldschen Konstruktion beim Raumgitter. Zu diesem Zwecke ergänzen wir das Kreuzgitter $\mathfrak{U}_1, \mathfrak{U}_2$ mittels des Vektors $\mathfrak{U}_3 = n$ zu einem Raumgitter. n sei, wie oben, der zu \mathfrak{U}_1 und \mathfrak{U}_2 senkrechte Einheitsvektor. Das reziproke Raumgitter hat als Translationen außer den schon eingeführten Vektoren $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2$ noch $\mathfrak{B}_3 = n$. In der Tat sind dann die Beziehungen

$$(\mathfrak{U}_i, \mathfrak{B}_j) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } i = j, \\ 0, & \text{wenn } i \neq j, \end{cases}$$

alle erfüllt. Für das Raumgitter wäre nun Gl. (4) zu ersetzen durch

$$k\zeta = 2\pi(h_1\mathfrak{B}_1 + h_2\mathfrak{B}_2 + h_3\mathfrak{B}_3),$$

d. h. an die Stelle der unbestimmten Zahl α träte dann die ganze Zahl h_3 .

Damit wäre für den Endpunkt S des Vektors $\zeta = \overrightarrow{OS}$ eine allerdings noch vieldeutige Bestimmung geschaffen, welche mit der anderen, aus (2) folgenden Forderung, daß AS auf der Kugel um M liegen soll, im allgemeinen unverträglich ist. Nur wenn einer der Punkte S , die sich mit ganzem h_3 aus (3') ergeben, auf der Kugel liegt, tritt überhaupt ein Strahl \mathfrak{s} auf.

Im Anschluß an eine ältere Arbeit des Verfassers¹⁾ können wir den Vergleich so darstellen: Man verstehe unter \mathfrak{s} zunächst einen ganz beliebigen, an keine physikalische Bedingung geknüpften Einheitsvektor.

1) M. v. Laue, Z. Krist. **64**, 115. 1926.

Der in (2) eingeführte Vektor ξ ist dann nach Richtung und Größe stetig veränderlich, desgleichen sind die 3 Zahlen

$$A_i = k(\mathfrak{A}_i, \xi) \quad (i = 1, 2, 3) \quad \left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$$

stetig variierbar. Man kann ξ mit ihrer Hilfe auf $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{B}_3$ zurückführen, nämlich:

$$k\xi = \sum A_i \mathfrak{B}_i.$$

Nun bedienen wir uns eines dreidimensionalen Raums, in welchem $\sum_1^3 A_i \mathfrak{B}_i$ den vom Nullpunkt zum Aufpunkt gezogenen Radiusvektor darstellt. Die »ganzzahligen« Punkte

$$A_i = 2h_i\pi$$

geben in ihm ein Raumgitter, das sich vom reziproken Gitter mit den Translatoren $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{B}_3$ nur durch die Dehnung um den Faktor 2π unterscheidet. Die durch Interferenz entstehende Intensität ist eine periodische Funktion der drei A_i , und zwar so, daß diese Funktion nur in nächster Nähe eines »ganzzahligen« Punktes von Null verschieden ist. Beim Kreuzgitter hingegen ist die Intensität eine periodische Funktion $f(A_1, A_2)$ von A_1 und A_2 allein; sie ist von Null verschieden nur in einem engen Zylinder um eine der »ganzzahligen« Geraden $A_1 = 2h_1\pi$, $A_2 = 2h_2\pi$, wie das in *B* errichtete Lot der Fig. 1 eine darstellt. Das in irgendeiner Ebene $A_3 = \text{const}$ über die Umgebung einer solchen Linie gebildete Integral

$$\int f(A_1, A_2) dA_1 dA_2 = G \quad (5)$$

hat wegen der Periodizität der Funktion f für alle diese Linien denselben Wert.

§ 3. Nach diesen Vorbereitungen können wir leicht die früheren Betrachtungen¹⁾ über die Interferenzerscheinungen an einem »Raumgitterpulver« auf ein »Kreuzgitterpulver«, d. h. viele, völlig unregelmäßig liegende, gleiche Kreuzgitter, übertragen. Wir setzen zunächst die Kreuzgitter als vollkommen durchsichtig voraus, wie es ja auch in den analogen Betrachtungen für Raumgitter geschieht. Wie in § 3 der damaligen Untersuchung nehmen wir Strahlung einer bestimmten Wellenlänge λ an, lassen aber den einfallenden Strahl \mathfrak{s}_0 in einem gewissen kleinen Kegel von Richtungen variieren, dessen körperlichen Winkelbereich wir mit Ω bezeichnen. Damit variiert auch der

1) M. v. Laue, l. c.

Winkel χ zwischen \hat{s}_0 und dem festgehaltenen Vektor \hat{s} , wenngleich so wenig, daß wir ihn gegenüber der schnell veränderlichen Funktion $f(A_1, A_2)$ als langsam veränderlich bezeichnen können und in den folgenden, nur die Umgebung einer der »ganzzahligen« Geraden umfassenden Integrationen unter Umständen als konstant ($= \chi_h$) betrachten können. Jetzt können wir den Text vom Anfang des § 3 bis zu Gleichung (22) wörtlich übertragen. Die Formel für die Intensität in der Richtung \hat{s} , wie sie sich infolge des Zusammenwirkens vieler unregelmäßig liegender Kreuzgitter ergibt, ist

$$I = \frac{1}{k^2 (\mathfrak{U}_1 \mathfrak{U}_2 \mathfrak{U}_3)} \int d\psi \iiint t(A_1, A_2) \frac{dA_1 dA_2 dA_3}{\left| \sum_{i=1}^3 A_i \mathfrak{B}_i \right|}.$$

Wir haben gegenüber der älteren Formel lediglich a_i durch \mathfrak{A}_i , b_i durch \mathfrak{B}_i und $f(A_i)$ durch $f(A_1, A_2)$ ersetzt.

In Fig. 2 stellt E die Ebene der Vektoren $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2$ dar, in welcher das Kreuzgitter mit den Translationen $2\pi\mathfrak{B}_1, 2\pi\mathfrak{B}_2$ zu denken ist. \mathfrak{B}_3 liegt nach Voraussetzung senkrecht zu ihr. B sei der Endpunkt des (von O aus gezogenen) Vektors $2\pi(h_1\mathfrak{B}_1 + h_2\mathfrak{B}_2)$. Dann ist die Gerade P_2BP_1 eine der genannten ganzzahligen Geraden, längs deren innerhalb eines dünnen Zylinders f von Null verschieden ist. Die dreifache Integration nach den A_i (bei konstantem ψ) ist zunächst auszuführen über die Schale zwischen den benachbarten Kugeln um O mit den Halbmessern $kH_0(\psi)$ und $kH'(\psi)$. Wir berechnen hier aber die Intensität I nur,

Fig. 2.

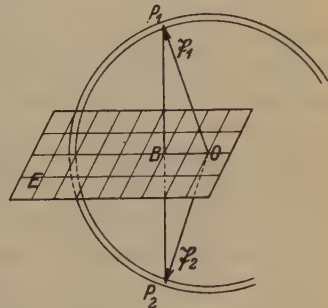


Fig. 2.

soweit sie von dem Interferenzmaximum h_1, h_2 herrührt und schreiben daher: I_{h,h_2} . Also kommt nur der kleine Teil der Kugelschale in Betracht, welcher innerhalb des dünnen, die Gerade P_2BP_1 umgebenden Zylinders liegt, also die nächste Umgebung der Punkte P_1 und P_2 .

Beim Raumgitter mußten wir verlangen, daß diese Punkte ganzzahlige Punkte des (um 2π gedehnten) reziproken Raumgitters waren, daß also in der Gleichung

$$\xi_{1,2} = OP_{1,2} = 2\pi(h_1 \mathfrak{B}_1 + h_2 \mathfrak{B}_2 \pm h_3 \mathfrak{B}_3)$$

auch h_3 ganzzahlig war. Sonst war eben $I = 0$. Jetzt fällt diese Bedingung fort; der Faktor von \mathfrak{B}_3 kann jeden reellen Wert annehmen.

Hier erkennt man sogleich, daß die Umgebung von P_2 zum Integral dasselbe beiträgt, wie die von P_1 ; deshalb führen wir die weitere Betrachtung nur für die Umgebung von P_1 durch und multiplizieren das so erhaltene Ergebnis mit 2. $H_0(\psi)$ und $H'(\psi)$ sind, wie an der angeführten Stelle, die Grenzwerte, zwischen welchen bei konstantem ψ

$$|\xi| = 2 \sin \frac{\chi}{2} \quad (6)$$

infolge der Variation der Richtung ξ_0 , also der Variation von χ , schwankt. Nennen wir den Schwankungsbereich von χ $\Delta\chi$, so ist

$$H'(\psi) - H_0(\psi) = \frac{d|\xi|}{d\chi} \Delta\chi = \cos \frac{\chi_h}{2} \Delta\chi. \quad (7)$$

Trotz dieser weitgehenden Gemeinsamkeit verläuft die Integration beim Kreuzgitter anders, als für das Raumgitter. Zwar können wir, wie früher, den Nenner $\sum_1^3 A_i \mathfrak{B}_i$ durch den konstanten Wert

$$2\pi \left| \sum_1^3 h_i \mathfrak{B}_i \right| = 2k \sin \frac{\chi_h}{2} \quad (8)$$

ersetzen¹⁾. Aber jetzt bleibt neben der Integration nach A_1 und A_2 , welche nach (5) einfach den Faktor G ergibt, noch die nach A_3 . Sie fügt als Faktor zu dem übrigen hinzu die Länge der Strecke, welche auf dem Lot BP_1 zwischen den letztgenannten Kugeln liegt. Diese Strecke aber hat, da $k(H'(\psi) - H_0(\psi))$ die Dicke der Kugelschale ist, den Betrag:

$$\begin{aligned} \frac{k(H'(\psi) - H_0(\psi))}{\cos(\mathfrak{B}_1 \mathfrak{B}_3)} &= \frac{k(H'(\psi) - H_0(\psi))}{\sqrt{1 - \frac{(2\pi(h_1 \mathfrak{B}_1 + h_2 \mathfrak{B}_2))^2}{k^2 \xi^2}}} \\ &= \frac{2k \sin \frac{\chi_h}{2} (H'(\psi) - H_0(\psi))}{\sqrt{4 \sin^2 \frac{\chi_h}{2} - \lambda^2 (k_1 \mathfrak{B}_1 + k_2 \mathfrak{B}_2)^2}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Bei der Umrechnung ist benutzt, daß \mathfrak{B}_1 die Projektion OB auf die Ebene E hat, daß $|\mathfrak{B}_1| = k|\xi|$ ist und daß die Gleichung (6) gilt.

Nach (6), (7), (8) und (9) wird nun

$$I_{h_1 h_2} = \frac{2G}{k^2 \mathfrak{B}_1 \mathfrak{B}_2 \mathfrak{B}_3} \frac{\cos \frac{\chi_h}{2}}{\sqrt{4 \sin^2 \frac{\chi_h}{2} - \lambda^2 (h_1 \mathfrak{B}_1 + h_2 \mathfrak{B}_2)^2}} \int \Delta\chi d\psi.$$

1) I. o. die auf 22) folgende Gleichung.

Aber auch die Integration nach ψ läßt sich nun noch leicht ausführen. Der körperliche Winkel Ω , in welchem \mathfrak{z}_0 variieren soll, ist nämlich

$$\Omega = \iint \sin \chi \, d\chi \, d\psi = \sin \chi_h \int \Delta \chi \, d\psi.$$

Also:

$$I_{h_1 h_2} = \frac{G \Omega}{2 k^2 (\mathfrak{U}_1 \mathfrak{U}_2 \mathfrak{U}_3)} \cdot \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \chi \sqrt{\sin^2 \frac{1}{2} \chi - \sin^2 \frac{1}{2} \chi_g}}, \quad (10)$$

wobei

$$2 \sin \frac{1}{2} \chi_g = \lambda |h_1 \mathfrak{B}_1 + h_2 \mathfrak{B}_2| \quad (11)$$

ist. Außerdem haben wir den Index h an dem χ_h als jetzt überflüssig fortgelassen.

Der erste Bruch ist eine Konstante¹⁾; der zweite gibt an, wie die Intensität in Richtung \mathfrak{s} abhängt von dem Winkel χ_h , den \mathfrak{s} mit der »mittleren« Richtung des einfallenden Strahles \mathfrak{z}_0 bildet.

§ 4. Bei der Diskussion von Formel (10) fällt zunächst auf, daß die Wurzel imaginär wird, wenn $\chi < \chi_g$ ist. In der Umgebung des einfallenden Strahles findet sich überhaupt keine vom Interferenzmaximum $h_1 h_2$ herrührende Intensität. Der Grenzwinkel χ_g ist die Stelle, an welcher bei einem Raumgitter mit den Translationen $\mathfrak{U}_1, \mathfrak{U}_2, \mathfrak{U}_3 \perp \mathfrak{U}_1, \mathfrak{U}_2$ der Debye-Scherrer-Ring mit den Indizes $h_1, h_2, 0$ läge.

Dies läßt sich aber auch unmittelbar an der Fig. 4 sehen. Geben wir in ihr nämlich den einfallenden Strahl, also die Strecke $MO = k \mathfrak{z}_0$ vor, so ist damit auch die Kugel um M bestimmt. Wählen wir nun auf dieser den Punkt S_1 nach Willkür, so können wir im allgemeinen von ihm aus eine Gerade $S_1 B$ so ziehen, daß sie auf einer möglichen Lage der Gitterebene senkrecht steht. Wir brauchen dazu nur von S_1 eine Tangente an die Kugel zu legen, welche O als Mittelpunkt und $2\pi |h_1 \mathfrak{B}_1 + h_2 \mathfrak{B}_2|$ zum Radius hat. Dies gelingt freilich nur, sofern S_1 außerhalb der letzteren Kugel liegt. Die Aussage $\chi < \chi_g$ bedeutet aber gerade, daß S_1 innerhalb liegt. Dann gibt es keine Lage des Kreuzgitters, in der das Interferenzmaximum h_1, h_2 nach S_1 fällt²⁾.

1) In dieser Konstanten steht eine dritte Translation \mathfrak{U}_3 , welche für das Kreuzgitter zunächst keine Bedeutung hat. Aber wir haben zu Beginn des § 2 \mathfrak{U}_3 als den zu $\mathfrak{U}_1, \mathfrak{U}_2$ senkrechten Einheitsvektor \mathfrak{n} definiert. Deswegen ist

$$(\mathfrak{U}_1 \mathfrak{U}_2 \mathfrak{U}_3) = (\mathfrak{n} [\mathfrak{U}_1 \mathfrak{U}_2]) = |[\mathfrak{U}_1 \mathfrak{U}_2]|,$$

die Konstante hängt also, wie zu verlangen, abgesehen vom Öffnungswinkel Ω , nur von den Bestimmungstücken des Kreuzgitters ab.

2) Dies haben schon Estermann und Stern l. c. ausgesprochen.

Nach (10) wird I für den Grenzwinkel χ_0 unendlich groß. Dies ist aber nur eine Folge unserer Vernachlässigungen, wir dürfen in diesem Grenzfalle nicht mehr Gleichung (9) verwenden, aus der ja der für χ_0 unendlich werdende Faktor stammt. In Fig. 2 rücken dann die Punkte P_1 und P_2 in nächste Nähe von B . Die Strecke, auf welche das Lot P_2BP_1 innerhalb der Kugelschale verläuft, bleibt immer endlich. Jedoch ergibt der Ansatz zu einer Rechnung für diesen Fall, daß die Intensität I dann nicht allein von dem Integralwert G der Interferenzfunktion abhängt, sondern es kommt hierbei auch noch auf die Form der Interferenzfunktion $f(A_1, A_2)$ an, also auf die Frage, wie viele Gitterelemente das Kreuzgitter enthält (entsprechend der Teilchengröße beim Debye-Scherrer-Versuch). Ferner wird dann auch die von uns gar nicht berücksichtigte Ausdehnung des durchstrahlten Kreuzgitterpräparates für die Erscheinung sehr wesentlich, entsprechend dem Einfluß, den bei einem richtigen Debye-Scherrer-Diagramm die Stäbchendicke ausübt; ihre Berücksichtigung bewirkte schon allein, daß die berechnete Intensität überall endlich bleibt. Aus diesen Gründen müssen wir hier auf eine genauere Erörterung des Grenzfalles, also auf eine Berechnung des tatsächlichen Maximums der Intensität I verzichten. Man wird Gl. (10) immerhin bis zu einem solchen $\chi > \chi_0$ verwenden dürfen, daß $\chi - \chi_0$ gleich der durch die Ausdehnung des Präparates bedingten Unsicherheit im χ -Wert ist.

§ 5. In der ganzen Betrachtung ist noch nicht der Einfluß berücksichtigt, den die Form des Gitterelements auf die Intensität ausübt. Man muß von vornherein einen solchen Einfluß als Analogon zum Atomformfaktor bei der Raumgitterinterferenz der Röntgenstrahlen erwarten. Wie wesentlich er sein kann, möge ein Beispiel zeigen.

Das Element des Kreuzgitters sei ein gegen die Wellenlänge langer Stab mit stetig verteiltem Streuvermögen. Legen wir in seine Richtung den Vektor \mathfrak{A}_3 , so findet man als Bedingung dafür, daß er in die Richtung \mathfrak{s} merklich streut, die Gleichung¹⁾

$$(\mathfrak{A}_3, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = 0. \quad (12)$$

1) Die Amplitude der Streuwelle eines Stabes von der Länge $|\mathfrak{A}_3|$ ist nämlich proportional zu

$$\int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \psi e^{i\alpha(\mathfrak{A}_3, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)} d\alpha = \psi \frac{\sin \frac{1}{2}(\mathfrak{A}_3, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)}{\frac{1}{2}(\mathfrak{A}_3, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)}.$$

Man beachte, daß wir die frühere Definition $\mathfrak{A}_3 = n$ hier fallen lassen.

Diese Bedingung kommt für das Kreuzgitter zu den Interferenzbedingungen (1a) hinzu. Man hat dann dieselben Bestimmungsformeln für β , wie bei einem Raumgitter \mathfrak{U}_1 , \mathfrak{U}_2 , \mathfrak{U}_3 , nur daß die Ordnungszahl h_3 auf den Wert 0 festgelegt ist. Man wird dann also bei dem auf Kreuzgitter übertragenen Debye-Scherrer-Versuch auch scharfe Debye-Scherrer-Ringe bekommen, aber nur diejenigen, bei denen der dritte Index 0 ist. Stehen die Stäbe, d. h. der Vektor \mathfrak{U}_3 , auf der Kreuzgitterebene senkrecht, so sind die reziproken Vektoren des Kreuzgitters, \mathfrak{B}_1 und \mathfrak{B}_2 , zugleich zwei der reziproken Vektoren des Raumgitters. Die Gleichung für den Ablenkungswinkel des Debye-Scherrer-Ringes $h_1, h_2, 0$

$$2 \sin \frac{\chi}{2} = \lambda |h_1 \mathfrak{B}_1 + h_2 \mathfrak{B}_2|$$

zeigt dann, daß der Ring h_1, h_2 dieses Kreuzgitters stets genau an der nach (11) berechneten Grenze χ_0 liegt. Ist aber \mathfrak{U}_3 nicht senkrecht zu \mathfrak{U}_1 und \mathfrak{U}_2 , so gibt ein solches Kreuzgitter seinen Ring h_1, h_2 an einer anderen Stelle, und zwar bei größerem χ , weil zu kleineren Winkeln χ unter keinen Umständen Intensität gelangt. Von der nach (10) berechneten Intensitätsverteilung bleibt also im einen wie im anderen Fall wenig übrig.

Im Anschluß an Fig. 2 können wir den Sachverhalt so darstellen: Infolge der Länge des Gitterelementes sind die »ganzzahligen« Geraden nicht mehr auf ihre ganze Länge Träger der Funktion $f(A_1, A_2)$, sondern nur je ein Punkt auf ihnen. Steht \mathfrak{U}_3 senkrecht zur Gitterebene, so ist dies für jede ihr Fußpunkt B . Man erkennt dann auch an der Betrachtung von § 3 das Auftreten eines scharfen Ringes h_1, h_2 beim Grenzwinkel χ_0 .

Lassen wir diese besondere Annahme über das Gitterelement fallen, so müssen wir sagen: Der Formfaktor²⁾, der multiplikativ zur Interferenzfunktion $f(A_1, A_2)$ hinzutritt, hängt von h_1, h_2 und in Fig. 2 von

1) Kreuzgitter mit sehr lang gestreckten Gitterelementen sind nach Herrmann und Krummacher in guter Annäherung bei gewissen organischen, kristallin-flüssigen Verbindungen verwirklicht. Ist das Streuvermögen wohl auch nicht ganz gleichmäßig über die Länge ihrer Molekeln verteilt, so überbrücken doch einerseits nach der Wellenmechanik die Elektronenladungen die Abstände zwischen den Atomkernen ziemlich vollständig, andererseits kommt es für die Gültigkeit von 12) gar nicht so genau auf die Konstanz der Funktion ψ auf der ganzen Länge der Gitterelemente an.

2) Wir können hier unbeschadet der Allgemeinheit den Strukturfaktor in den Formfaktor einbeziehen, indem wir zum Gitterelement alles rechnen, was in einem Elementarparallelogramm des Kreuzgitters liegt.

dem Abstand von der Gitterebene ab, der durch die Zahl α von Gleichung (4) gemessen wird. Er wird infolgedessen Abweichungen von Formel (10) bewirken, die, wie gezeigt, bis zu völliger Konzentration der Intensität der Interferenz h_1, h_2 auf einen Ablenkungswinkel gehen können; jedoch ist dieser Winkel stets größer als χ_g .

Da das Kreuzgitter im allgemeinen eine Mehrzahl von Maxima mit verschiedenen Indizes h_1, h_2 ergibt, so werden wir eine Überlagerung mehrerer nach (10) zu berechnender Intensitätskurven erwarten. Wo ein entsprechendes Raumgitter einen Ring mit dem dritten Index 0 ergäbe, liegt auch beim Kreuzgitterversuch ein Maximum, das nach kleineren Winkeln scharf, nach größeren hingegen im allgemeinen langsamer abfällt. Die Höhe dieser Maxima hängt natürlich noch von dem Strukturfaktor des Raumgitters ab.

Für die Anwendung wird man zweckmäßig Gleichung (11) noch etwas umformen. Setzen wir die in § 1 angegebenen Werte für $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2$ ein, so wird nämlich

$$h_1 \mathfrak{B}_1 + h_2 \mathfrak{B}_2 = \frac{1}{|\mathfrak{U}_1 \mathfrak{U}_2|} [h_1 \mathfrak{U}_2 - h_2 \mathfrak{U}_1, \mathfrak{n}]$$

Der Einheitsvektor \mathfrak{n} steht aber auf \mathfrak{U}_1 und \mathfrak{U}_2 senkrecht. Daher ist der absolute Wert

$$|h_1 \mathfrak{B}_1 + h_2 \mathfrak{B}_2| = \frac{|h_1 \mathfrak{U}_2 - h_2 \mathfrak{U}_1|}{|\mathfrak{U}_1 \mathfrak{U}_2|}.$$

Aus Gleichung (11) wird somit:

$$2 \sin \frac{1}{2} \chi_g = \lambda \frac{|h_1 \mathfrak{U}_2 - h_2 \mathfrak{U}_1|}{|\mathfrak{U}_1 \mathfrak{U}_2|}. \quad (11a)$$

§ 6. Obwohl mit dem Obigen die Intensität für den Debye-Scherrer-Versuch mit durchsichtigen Kreuzgittern vollständig bestimmt ist, wollen wir noch die Frage stellen, wie in Fig. 2 der einfallende Strahl \mathfrak{s}_0 und der abgebeugte \mathfrak{s} einzuzeichnen wären. Nehmen wir $\overrightarrow{OP_1}$ als den Vektor $k\mathfrak{s}$ an (wir könnten dasselbe ebensogut mit OP_2 tun), so haben wir zu diesem Zweck ein gleichseitiges Dreieck OP_1M zu zeichnen, dessen gleiche Seiten MO und MP_1 die Länge k haben. Dann läßt sich \overrightarrow{MO} als einfallender Strahl \mathfrak{s}_0 , MP_1 als abgebeugter Strahl \mathfrak{s} deuten; denn die Differenz dieser Vektoren hat auf jeden Fall als Projektion auf die Gitterebene den Vektor OB , was nach § 1 die Lage von \mathfrak{s} bestimmt. Von der Mitte Q von OP_1 hat M den Abstand

$$r = \frac{1}{2} OP_1 \cdot \cotg \frac{1}{2} \chi. \quad (13)$$

Diese Konstruktion ist aber nicht eindeutig; denn man kann dies Dreieck noch um OP_1 beliebig drehen, wobei M einen in der Symmetrieebene S von O und P_1 liegenden Kreis mit dem Radius r und dem Mittelpunkt Q beschreibt, der die Strecke OP_1 halbiert. M nimmt jede Stelle auf diesem Kreise mit der gleichen Wahrscheinlichkeit ein, und es kommt für die Intensitätsberechnung für durchsichtige Kreuzgitter gar nicht auf die Lage des einfallenden und des abgelenkten Strahles, sondern nur auf die von ξ an, so daß wir oben diese Betrachtung nicht auszuführen brauchten.

Beim undurchsichtigen Kreuzgitter jedoch wird sie wesentlich. Denn hier kommt zu den Bedingungen für ξ , die wir in § 1 aufstellen, noch hinzu: 1. Der einfallende Strahl ξ_0 muß von einer bestimmten Seite her das Kreuzgitter treffen, etwa von oben in Fig. 2. 2. Der abgelenkte Strahl ξ muß dann eine Komponente nach oben haben; sonst ginge er ja durch das Gitter hindurch, was nach Voraussetzung unmöglich ist.

Diese Bedingungen erfordern, daß in Fig. 2 M zwischen der Ebene E liegt und der Ebene E' , die parallel zu E durch P_1 führt. Wir veranschaulichen diese Verhältnisse nochmals in Fig. 3, bei der die Punkte P_1 , O und B aus Fig. 2 die Zeichenebene bestimmen, während mit E , E' und S die Schnitte der entsprechenden Ebenen mit der Zeichenebene angegeben sind. Wie aus ihr zu erkennen, haben die Schnittpunkte von E und E' mit der Symmetrieebene S den Abstand

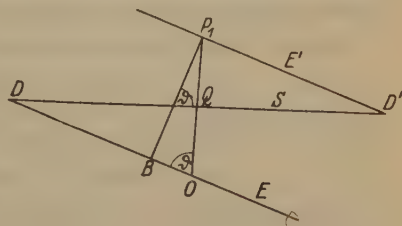


Fig. 3.

$$DD' = d = BP_1 / \cos \vartheta = OP_1 \cdot \tan \vartheta, \quad (14)$$

sofern ϑ den Winkel BOP_1 bezeichnet. Es ist nach (3) und (11)

$$\cos \vartheta = \frac{OB}{OP_1} = \frac{2\pi |h_1 \mathfrak{B}_1 + h_2 \mathfrak{B}_2|}{2k \sin \frac{1}{2} \chi} = \frac{\sin \frac{1}{2} \chi_g}{\sin \frac{1}{2} \chi}. \quad (15)$$

Ist nun d kleiner als der Radius r des Kreises, auf dem M liegen muß, so kommt von diesem Kreise jetzt nur der Teil zwischen jenen beiden Schnittpunkten in Betracht (Fig. 4); er verhält sich zur ganzen Peripherie wie

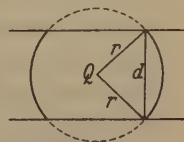


Fig. 4.

$$4 \arcsin \frac{d}{2r} = 4 \arcsin (\tan \vartheta \tan \frac{1}{2} \chi)$$

zu 2π (vgl. (13) und (14)]. Mit dem Ausdruck $\frac{2}{\pi} \arcsin(\operatorname{tg} \vartheta \operatorname{tg} \frac{1}{2} \chi)$ ist also die in (10) bestimmte Intensität $I_{h_1 h_2}$ zu multiplizieren¹⁾, was nach (15)

$$I_{h_1 h_2} \cos \frac{1}{2} \chi = C \cdot \frac{2}{\pi} \frac{\arcsin X}{X}, \quad X = \frac{\sin \frac{1}{2} \chi \sqrt{\sin^2 \frac{1}{2} \chi - \sin^2 \frac{1}{2} \chi_g}}{\sin \frac{1}{2} \chi_g \cos \frac{1}{2} \chi} \quad (16a)$$

ergibt. Ist hingegen d größer als r , so fällt dieser Faktor fort, da dann nach wie vor der ganze Kreis für M in Betracht kommt. Dann gilt unverändert Gleichung (10) oder:

$$I_{h_1 h_2} \cos \frac{1}{2} \chi = \frac{C}{X}, \quad (16b)$$

C ist in beiden Gleichungen (16) dieselbe Konstante.

Versucht man für das undurchsichtige Gitter diese Überlegung vom Punkt P_1 auf Punkt P_2 (Fig. 2) zu übertragen, so erkennt man sogleich, daß zwar der einfallende Strahl MO eine zulässige Richtung haben kann, allerdings nur dann, wenn M oberhalb der Ebene E liegt; daß dann aber der abgebeugte Strahl MP_2 gewiß eine Richtung in das Innere des Gitters hat. Die beiden für das undurchsichtige Gitter hinzukommenden Bedingungen sind also nicht gleichzeitig erfüllbar. Punkt P_2 gibt keinen Zusatz zu der berechneten Intensität.

Formel (16a) gilt in dem Bereiche $0 \leq X \leq 1$ oder

$$\sin \frac{1}{2} \chi_g \leq \sin \frac{1}{2} \chi \leq \sqrt{\sin \frac{1}{2} \chi_g}, \quad (17)$$

Formel (16b) für $X > 1$ oder

$$\sin \frac{1}{2} \chi > \sqrt{\sin \frac{1}{2} \chi_g}. \quad (18)$$

In ersterem beginnt die Funktion $\frac{2}{\pi} \frac{\arcsin X}{X}$ mit dem Wert $\frac{2}{\pi} = 0,636$

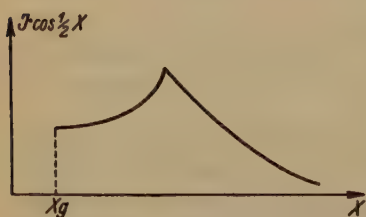


Fig. 5.

und steigt allmählich bis zum Wert 1. Insgesamt ist der Verlauf der Funktion $I_{h_1 h_2} \cos \frac{1}{2} \chi$ somit durch eine Kurve nach Art der in Fig. 5 gezeichneten gegeben. Sie ist 0 von $\chi = 0$ bis $\chi = \chi_g$. Dort springt sie plötzlich auf einen endlichen Wert, steigt langsam weiter an, um ihren höchsten Wert (in einer Spitze) dort anzunehmen, wo

$\sin \frac{1}{2} \chi = \sqrt{\sin \frac{1}{2} \chi_g}$ ist. Dann fällt sie allmählich wieder ab.

1) Außerdem ist noch der Faktor $\frac{1}{2}$ hinzuzufügen, da wir hier, im Gegensatz zu Gl. 10), nur die Umgebung von P_1 , nicht die von P_2 in Betracht ziehen. Doch beeinflusst dies nur die Konstante C in 16a) und 16b).

Die Intensität I selbst zeigt qualitativ denselben Verlauf, denn wir brauchen in der Figur nur die Kurvenpunkte um so mehr nach oben zu rücken, je größer χ ist.

Der Grenzwert χ_0 , der bei einem durchsichtigen Gitter eine (in der obigen Näherung) unendlich große Intensität ergab, ist also hier immer noch durch einen endlichen Sprung gekennzeichnet. Aber dieser führt nicht mehr zum Maximum der Funktion, das erst bei einem größeren Wert von χ liegt. Eine Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung des Kristallpräparates würde diese Unstetigkeit natürlich durch einen sehr schnellen Anstieg ersetzen.

Was hier über einen beliebigen Interferenzstrahl $h_1 h_2$ gesagt ist, überträgt sich ohne weiteres auf den direkt gespiegelten Strahl $h_1 = h_2 = 0$. Nur ist für ihn nach (11) $\chi_0 = 0$, so daß für alle Werte des Ablenkungs-

winkels χ die Intensität $I_{00} = \frac{C}{\sin^2 \frac{1}{2} \chi}$ ist. (Vgl. (10)). Um die wirklich zu beobachtende Intensität zu erhalten, haben wir schließlich die Intensitäten der verschiedenen Interferenzmaxima zu superponieren. Dabei ergibt sich unter allen Umständen eine Kurve mit Sprungstellen bei den Grenzwinkeln χ_0 dieser Maxima. Sonst läßt sich wohl nicht viel Allgemeines darüber sagen, da es in weitestem Maße auf die relative Stärke dieser Maxima ankommt. Übrigens wird ja schon beim einzelnen Maximum die Intensitätskurve durch den »Atomformfaktor« des Gitterelements beeinflusst und unter Umständen stark abgeändert (§ 5).

§ 7. Sugiura (l. c.) läßt Protonenstrahlen von 290—450 Volt Geschwindigkeit, entsprechend de Broglie-Wellenlängen von $1\text{--}2 \cdot 10^{-10}$ cm auf dünne, auf Glas niedergeschlagene Schichten von Platin oder Wolfram fallen. Er mißt die Intensitätsverteilung in der von ihnen zerstreuten Strahlung in Abhängigkeit von dem Ablenkungswinkel χ , und findet dabei Ringmaxima, ähnlich den Debye-Scherrer-Ringen. Er kann sie auch quantitativ als Raumgitterinterferenzen deuten, wenngleich die Versuchsgenauigkeit längst nicht ausreicht, um diese Deutung in allen Einzelangaben sicherzustellen.

Wie erwähnt, haben alle Untersuchungen über Materiewellen an Einkristallen (abgesehen von Elektronenwellen) stets Kreuzgitterinterferenzen geliefert, herrührend von dem zweidimensionalen Gitter der als Grenzfläche auftretenden Netzebene. Trotzdem die Geschwindigkeit bei Sugiura größer ist als bei diesen Versuchen, erscheint es verwunderlich, daß bei ihm ein Raumgittereffekt vorliegen soll. Die Protonen müßten doch dazu etwa 5 Netzebenenabstände tief eingedrungen und wieder zurückgekommen sein, also einen Weg von rund $5 \cdot 10^{-7}$ cm im

Kristall zurückgelegt haben, ohne merklich an Geschwindigkeit einzubüßen. Dies stimmt nicht gut zu den sonstigen Erfahrungen über den Durchgang solcher Teilchen durch die Materie. Es erhebt sich somit die Frage, ob sich die Beobachtungen nicht als Kreuzgittererscheinungen deuten lassen.

Wir reproduzieren in Fig. 6 die beste der Intensitätskurven aus Sugiuras Arbeit¹⁾. Sie bezieht sich auf einen Wolfräm-niederschlag und 290 Volt Geschwindigkeit, entsprechend der Wellenlänge $1,7 \cdot 10^{-10}$ cm. Ordinate ist die beobachtete Intensität in willkürlicher Einheit, Abszisse der lineare Abstand von dem Punkt, an welchem der einfallende Strahl, wenn er nicht abgeschirmt wäre, die Auffangebene erreichte, gemessen in Millimeter. Da der Abstand vom Kristallpulver 25 cm war, entspricht der Skalenwert 2,5 mm einem Ablenkungswinkel $\chi = 10^{-2} = 34'$.

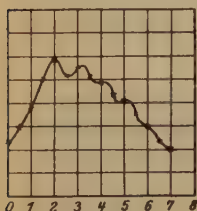


Fig. 6.

In dieser Figur ist nach Angabe Sugiuras durch Abblendung die Umgebung des Nullpunktes verfälscht²⁾. Der Abfall der Kurve dorthin sagt also nichts aus. Sieht man von ihm ab, so kann man die Kurve qualitativ deuten als Überlagerung der Intensitätsverteilung $I_{\infty} = \frac{C}{\sin^2 \frac{1}{2} \chi}$, von der in § 6 die Rede war, und einer Anzahl Intensitätsverteilungen $I_{h,h}$ nach Formel (16a). Die Maxima der Figur muß man dabei auffassen als entstanden aus den Intensitätssprüngen an den Stellen $\chi = \chi_0$, und verwaschen durch die verhältnismäßig große Öffnung des Sugiuraschen Auffangapparates³⁾. Die anderen Übergangsstellen, an welchen $\sin \frac{1}{2} \chi = \sqrt{\sin \frac{1}{2} \chi_0}$, liegen nach dieser Deutung bei Winkeln χ von der Größenordnung 10^{-1} , also weit außerhalb des Winkelbereichs der Sugiuraschen Kurve.

Will man diese Deutung quantitativ prüfen, so hat man zunächst die Frage zu beantworten, was für eine Netzebene die Grenzfläche der Kristallite gebildet haben mag. Die einfache Rechnung zeigt, daß sich die Maxima aller Sugiuraschen Kurven fast gleich gut darstellen lassen als Sprungstellen in Intensitätskurven, ob man nun als Grenzfläche die Netzebene 100, 110 oder 111 annimmt⁴⁾. Eine Entscheidung läßt sich

1) Dort Figur 8, Seite 39.

2) l. o. Seite 37 oben.

3) Diese Öffnung hatte $\frac{1}{2}$ mm Durchmesser, siehe l. o. S. 32 unter Nr. 3.

4) Die Frage, ob nicht noch andere Grenzebenen ebensogut zuzulassen sind, wollen wir offen lassen.

angesichts der geringen Versuchsgenauigkeit nicht treffen. Vielleicht finden sich in dem Kristallithaufen alle drei Grenzflächen. Ohne Rechnung erkennt man schon, daß sich diejenigen Maxima, bei welchen Sugiura einen der drei Indizes gleich 0 annimmt, als Grenzstellen χ_0 für je ein Interferenzmaximum des Kreuzgitters der Würfelfläche 001 ansehen lassen. Denn nach § 4 liegt beim Winkel χ_0 der Debye-Scherrer-Ring mit den Indizes $h_1, h_2, 0$ eines Raumgitters, welches aus dem Kreuzgitter durch Hinzufügung einer zur Gitterebene senkrechten dritten Translation entsteht. Ein solches ist aber im vorliegenden Fall gerade das wirkliche Raumgitter, welches Sugiura seiner Deutung zugrunde legt.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis: Qualitativ sind Sugiuras Messungen als Kreuzgittereffekte deutbar; eine überzeugende quantitative Prüfung dieser Möglichkeit ist zur Zeit nicht ausführbar.

„Zusammenfassung.

Die Untersuchung überträgt systematisch die bekannte Geometrie der Raumgitterspektren auf Kreuzgitter und beantwortet insbesondere die Frage, was bei Kreuzgittern das Analogon zu dem Debye-Scherrer-Verfahren ergeben müßte. Dabei zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen den bei durchsichtigen und bei undurchsichtigen Kreuzgittern zu erwartenden Erscheinungen. Die Protonenbeugungsversuche Sugiuras lassen, jedenfalls qualitativ, die Deutung als Interferenz-Erscheinungen an undurchsichtigen Kreuzgittern zu.

Ferruccio Zambonini †.

1880—1932.

Am 12. Januar 1932 ist in Neapel Professor F. Zambonini gestorben. Die Zeitschrift für Kristallographie hat damit ihren italienischen »Paten« und langjährigen Mitarbeiter (1899—1932) verloren. Aus einer uns von Herrn Professor Levi gütigst überlassenen Biographie des Verstorbenen seien die wesentlichsten Daten seiner wissenschaftlichen Laufbahn herausgegriffen: Zambonini wurde am 17. Dezember 1880 in Rom geboren. Er doktorierte 1903 in Naturwissenschaften, wurde anschließend Assistent am Lehrstuhl für theoretische Chemie an der R. Scuole d'Ingegneria di Torino (1904—1905), hernach (1906—1909) Assistent für Mineralogie an der R. Università di Napoli. 1909 erhielt er den Lehrstuhl für Mineralogie an der R. Università di Sassari, 1911 denselben an der R. Università di Palermo. 1913 wurde er Ordinarius für Mineralogie an der R. Università di Torino, 1922 Professor der allgemeinen Chemie an der R. Università di Napoli, deren Rektor er einige Monate später wurde und bis zu seinem Tode gewesen ist.

Die ausgezeichnete wissenschaftliche Tätigkeit des hervorragenden italienischen Mineralogen und Freundes unserer Zeitschrift findet in den nachstehend von Professor Levi zusammengestellten Publikationen Zamboninis ihren beredten Ausdruck.

Liste der wissenschaftlichen Publikationen von F. Zambonini.

Zusammengestellt von G. R. Levi, Milano.

1. Über den Sanidin von Monte Cimino (Viterbese). Riv. di min. e crist. ital. **19**, 1898.
2. Magnetit der Fossi von Acquacetosa und Tavolato. Riv. di min. e crist. ital. **20**, 1898.
3. Über zwei neue Hydrosilikate. Z. Krist. **32**, 157—63. 1899.
4. Über den Olivin Latiums. Z. Krist. **32**, 152—56. 1899.
5. Über zwei flächenreiche Epidotkristalle von Sulzbach. N. Jb. Min. **1**, 1900.
6. Anorthit von S. Martino (Viterbo). Riv. di min. e crist. ital. **24**, 11. 1900.
7. Über den Sodalith von Viterbese. Riv. di min. e crist. ital. **24**, 1900.
8. Über den Pyroxen Latiums. Z. Krist. **33**, 39—56. 1900.
9. Über den Sanidin. Riv. di min. e crist. ital. **25**, 1900.
10. Mineralogische Mitteilungen. Z. Krist. **34**, 225—60. 1901.
11. Über einen natronhaltigen Pyroxen aus der Umgebung von Oropa bei Biella. Rend. Acc. Linc. **5**, 10, I, 240—44.

12. Über ein merkwürdiges Mineral von Casal Brunori bei Rom. *Ctbl. Min.* 1901, 397—401.
13. Mineralogische Mitteilungen (11—13). *Z. Krist.* 34, 549—62. 1902.
14. Über einige Mineralien von Rocca Rossa und Monte Pian Real (Tal von Susa). *Rend. Acc. Linc.* 5, 10, II, 42—50. 1901.
15. Wavellit von Manziana (Rom). *Rend. Acc. Linc.* 5, 11, I, 123—25.
16. Über den Glaukophan von Chateyrourx (Tal von Gressoney). *Rend. Acc. Linc.* 5, 11, I, 204—08.
17. Kurzer Beitrag zur chemischen Kenntnis einiger Zeolithe der Umgegend Roms. *N. Jb. Min.* 2, 63—96. 1902.
18. Notizen über den Guarinit. *Ctbl. Min.* 1902, 524—29.
19. Kristallographisches über den Epidot. *Z. Krist.* 37, 1—21. 1902.
20. Ein Natronpyroxen aus der Gegend von Oropa. *Rend. Acc. Linc.* 10, 240—44; *N. Jb. Min.* 1902, II, 25—26.
21. Kristallform der zwei isomeren Lactonsäuren, welche sich aus der Methyl-2-dimethyl-3-oxy-2-4-pentadinsäure ableiten lassen. *Gazzetta chimica ital.* 32, I, 489. 1902.
22. Kristallform des Thoriumsulfats. *Gazzetta chimica ital.* 32, II, 525. 1902.
23. Amphibol von Cappuccini di Albano. *Z. Krist.* 37. 1903.
24. Beiträge zur Mineralogie Piemonts. *Ctbl. Min.* 1903, 79—84.
25. Über den Epidot des Bettolinapasses. *Rend. Acc. Linc.* 5, 12, II, 567—71.
26. Über einige merkwürdige Cölestinkristalle von Boratella (Romagna). *Rend. Acc. Linc.* 1904, 1° s.
27. Über einige Mineralien von Canale Monterano in der Provinz Rom. *Z. Krist.* 40, 49—68. 1905.
28. Analysen von italienischem Lawsonit. *Rend. Acc. Linc.* 5, 13, II, 466—67.
29. Über die Drusenminerale des Syenits der Gegend von Biella. *Z. Krist.* 40, 206—69. 1905.
30. Kristallographische Untersuchung der racemischen und aktiven *p*-Methoxymandelsäure. *Z. Krist.* 40, 270—76. 1905.
31. Einige Beobachtungen über die optischen Eigenschaften des Melanophlogits. *Z. Krist.* 41, 48—52. 1905.
32. Beiträge zur kristallographischen Kenntnis einiger anorganischen Verbindungen. *Z. Krist.* 41, 53—62. 1905.
33. Zeolithstudien. *Mem. Acc. Linc.* 5, 5, 334—73. 1905; *N. Jb. Min.* 1906, II, 337—41.
34. Über eine kristallisierte Schlacke der Seigerhütte bei Hettstedt, nebst Bemerkungen über die chemische Zusammensetzung des Meliliths. *Z. Krist.* 41, 226—34. 1905.
35. Über die Konstitution des Titanits. *Rend. Acc. Linc.* 5, 15, I, 291—95.
36. Über den Epidot der Umgebung von Chiavriè bei Condove im Tal von Susa. *Rend. Acc. Linc.* 5, 15, II, 179—83.
37. Abhandlungen zur Kristallographie von Quintino Sella. Herausgegeben von F. Zambonini. Ostwald, Klassiker der exakten Wissensch. N. 155.
38. Bemerkungen über den Scheelit von Traversella. *Rend. Acc. Linc.* 5, 15, I, 558—65.
39. Weitere Zeolithstudien. *Rend. Acc. Linc.* 6. 1906.
40. Über den beim letzten Vesuvausbruch April 1906 gebildeten Bleiglanz. *Rend. Acc. Linc.* 5, 15, II, 235—38.

41. Mineralogische Notizen über die Vesuveruption vom April 1906. *Atti della R. Acc. delle Sc. fis. e mat. di Napoli* **2**, 13. 1906.
42. Über Bleiglanz als Fumarolenprodukt der jüngsten Vesuveruption. *C. R.* **143**, 921—22.
43. Über den metamorphosierten Gabbro der Rocca Bianca im Susa-Tal. *N. Jb. Min.* 1906, **II**, 105—33.
44. Strüverit, ein neues Mineral. *Rend. Acc. sc. fis. e mat. di Napoli* 1907.
45. Über die Radioaktivität des Cotunnits vom Vesuv. *Rend. Acc. Linc.* **5**, 16, I, 975—78.
46. Kristallographische Notiz über den Azurit vom Timpone Rossa bei Lagonegro. *Rend. Acc. Linc.* **5**, 16, II, 737—40.
47. Einige Mineralien der Grotta dello zolfo bei Misenum. *Rend. Acc. sc. fis. e mat. di Napoli* 1907; *N. Jb. Min.* 1908, **II**, 332—33.
48. Über Delorenzit, ein neues Mineral. *Z. Krist.* **45**, 76—81. 1908.
49. Über den Dysanalyt des Monte Somma. *Rend. Acc. sc. fis. e mat. di Napoli* 1908.
50. Über ein Idokrasvorkommen aus dem Susa-Tale. *Z. Krist.* **45**, 143—54. 1908.
51. Einige am Vesuv noch nicht beobachtete Mineralien. *Rend. Acc. sc. fis. e mat. di Napoli* 1908; *N. Jb. Min.* 1909, **I**, 349—50.
52. Beitrag zum Studium der wasserhaltigen Silikate. *Rend. Acc. sc. fis. e mat. di Napoli* **14**, 127; *N. Jb. Min.* 1910, **I**, 177—82.
53. Die morphotropischen Beziehungen zwischen Enstatit, Diopsid, Hedenbergit, Aegirin und Spodumen. *Z. Krist.* **46**, 1—72. 1909.
54. Über Enstatit und Klinoenstatit. *Z. Krist.* **46**, 601—02.
55. Über die Zusammensetzung der Zeolithe. *Rend. Acc. Linc.* 1909, **I**.
56. Über die Identität des Beionesits mit dem Sellaït. *Rend. Acc. Linc.* **5**, 18, I, 305—08.
57. F. Zambonini und G. T. Prior, Identität von Guarinit und Hiortdahlit. *Min. Mag.* **15**, 247—59; *N. Jb. Min.* 1910, **II**, 187—88.
58. Die Mineralien vom Monte Somma und Vesuvio. *Natura* 1909.
59. Kristallographische Untersuchung anorganischer Verbindungen. *Z. Krist.* **47**, 620—29. 1910.
60. Wahre Natur des Pseudonephelins von Capo di Bove bei Rom. *Rend. Acc. sc. fis. e mat. di Napoli* 1910; *N. Jb. Min.* 1912, **I**, 232—33.
61. Über das wissenschaftliche Werk von Arcangelo Scacchi. *R. Università von Napoli*, 10 luglio 1910.
62. *Mineralogia Vesuviana*. *R. Acc. delle sc. fis. e mat. di Napoli*, 368 S., in 4°.
63. Muthmannit, ein neues Mineral. *Z. Krist.* **49**, 246—49. 1911.
64. Über die Anwendbarkeit der Gehaltsbestimmung an Uran und Blei in einigen Mineralien zur Ermittlung des Alters von Gesteinen, die sie enthalten. *Rend. Acc. Linc.* **5**, 20, II, 131—38.
65. Baddeleyit und Pyrrith vom Monte Somma. *Rend. Acc. Linc.* **5**, 20, II, 129—30.
66. Die Mineralogie in Italien während der letzten 50 Jahre. Vortrag gehalten an der Versammlung der Italienischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften in Rom. Oktober 1911.
67. Über die Identität des Bäumlerit mit dem Chlorocalcit. *Ctbl. Min.* 1912, 270-71.
68. Beiträge zur Kenntnis der natürlichen Sulfosalze. *Riv. di min. e crist. ital.* **41**, 1—38. 1912.

69. Anhang zur Mineralogia vesuviana. Atti R. Acc. sc. fis. e mat. di Napoli 1912.
70. Kristallform des Alkaloids $C_{18}H_{18}N_2$. Rend. Acc. Linc. 5, 21, I, 109. 1912.
71. Titanate, Silikotitanate, Silikozirkoniate. In C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie.
72. Über feste Lösungen der Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleies mit denen der »seltenen Erden«. Rend. Acc. Linc. 5, 22, I, 519—24.
73. Grothit, ein neues Mineral. Rend. Acc. Linc. 5, 22, I, 801—03.
74. Abriß über die Schwefeldome von Coastal Plain.
75. Beobachtungen über die chemische Zusammensetzung einiger Mineralien. Atti R. Acc. sc. fis. e mat. di Napoli 1914.
76. Bibliographische Notiz über das Buch von Prof. Jaeger: Eine Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen.
77. Über feste Lösungen der Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis mit einigen der »seltenen Erden« und ihre Bedeutung für die chemische Mineralogie. Riv. di min. e crist. ital. 45, 1—185.
78. Giovanni Struever. Boll. R. Comit. Geol. d'Italia 1915.
79. Bemerkungen über die chemische Zusammensetzung einiger Mineralien. Z. Krist. 55, 132—155. 1915.
80. Beiträge zum Studium der natürlich vorkommenden Sulfosalze. II. Über die Identität des Sychnodymits mit dem Carollit. III. Über die Zusammensetzung der Silberkiese. Riv. Min. crist. Ital. 47, 1916; N. Jb. Min. 1923, II, 25.
81. Die geologische Bedeutung einiger mediterraner Mythen und F. M. Pagano. Riv. Ital. di Sociologia 1916.
82. Die Regel von Tschermak und Buys-Ballot. Atti R. Acc. sc. fis. e mat. di Napoli 1916.
83. Über die Beziehungen zwischen den Winkeln von Mischkristallen und denen ihrer Komponenten. C. r. 162, 835—37.
84. Über eine neue Arbeit von Prof. G. Pesaro über Cancrinit. Riv. Ital. di Min. 1917.
85. Über die Identität von Spangit mit Phillipsit. Atti Acc. Sc. Torino 53, 47—54. 1917; N. Jb. Min. 1922, II, 253—54.
86. Leucitpseudomorphosen nach Nephelin von Parco Chigi bei Ariccia in den Monti Albani. Atti Acc. Sc. Torino 53, 445—50; N. Jb. Min. 1922, I, 311.
87. Über die Identität von Shattukit und Plancheit. C. r. 166, 495—97. 1919.
88. Der Piperno-Tuff der Campania und seine Mineralien. Mem. perserv. alla descr. d. Carta Geol. d'Italia publ. a cura d. R. Com. Geol. 7, 11, 1919; N. Jb. Min. 1922, II, 131—41.
89. Über die wahre Natur des Titanolivins aus dem Tal von Ala (Piemont). Bull. Soc. Franç. Min. 42, 250—79. 1919.
90. Über Klinozoisit von Chiampernotto in dem Tal von Ala. Bl. R. Com. Geol. 1920.
91. Normales Wismutwolframat und -molybdat. Ihre Beziehungen zu den entsprechenden Bleiverbindungen. Gazz. 50, II, 128—46. 1920.
92. Über die stereoisomeren Mischkristalle in der Klinozoisit-Epidotreihe I. Rend. Acc. Linc. 5, 30, II, 80—84. 1921.
93. Über die stereoisomeren Mischkristalle in der Klinozoisit-Epidotreihe II. Rend. Acc. Linc. 5, 30, II, 117—22. 1921.
94. Über die stereoisomeren Mischkristalle in der Klinozoisit-Epidotreihe III. Rend. Acc. Linc. 5, 30, II, 162—67. 1921.

95. Über die stereoisomeren Mischkristalle in der Klinozoisit-Epidotreihe IV. Rend. Acc. Linc. 5, 30, II, 203—08. 1921.
96. Über die Zusammensetzung einiger Mineralien. Atti Soc. Ital. Sc. Nat. 1921.
97. Über Palmierit vom Vesuv und die ihn begleitenden Mineralien. C. r. 172, 1419—22.
98. Ardenit von Ceres im Tal von Ala (Piemont). Rend. Acc. Linc. 5, 31, I, 147—51.
99. Der Isomorphismus des Albits mit dem Anorthit. Rend. Acc. Linc. 5, 31, I, 295—301.
100. Nachruf auf Giacomo Ciamician. R. Acc. Sc. Torino 1922—23.
101. Die Atomstruktur nach Bohr und der Isomorphismus der Metalle der seltenen Erden mit denen der Calciumgruppe. Rend. Acc. Linc. 5, 33, II, 16—20.
102. Die Isomorphie des Kaliumfluorborates und des Kaliumpermanganates. Rend. Acc. Linc. 5, 31, II, 67—73.
103. Über die Mischkristalle, welche die Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis mit jenen der seltenen Erden bilden. Z. Krist. 1923.
104. Über das normale Thoriummolybdat. Gazz. 54, 39—45.
105. Über die Anwesenheit von wasserfreiem Natriumsulfat in den Produkten der gegenwärtigen Tätigkeit des Vesuvs. Rend. Acc. Linc. 5, 32, II, 122—24.
106. Erosionsphenomene im phonolithischen Trachyt von Cuma. Ann. R. Oss. Vesuviano, 2. 1925.
107. Über die Anwesenheit von Mirabilit unter den Produkten der gegenwärtigen Tätigkeit des Vesuvs. Über die Anwesenheit des Pieromerit unter den Produkten der Fumarolen des Vesuvs. Ann. R. Oss. Vesuviano 2, 1925.
108. F. Zambonini und G. Carobbi, Über die Doppelkarbonate aus Natrium und den Metallen der Cergruppe. Gazz. 54, 53—59; Rend. Acc. Linc. 5, 32, II, 125—31.
109. — — Über die Lanthanate von Baskerville und Catlett. Gazz. 54, 46—52; Rend. Acc. Linc. 5, 32, II, 53—59.
110. — — Die Atomstruktur nach Bohr und der Isomorphismus der Metalle der seltenen Erden mit denen der Calciumgruppe. Gazz. 55, 136—40; Rend. Acc. Linc. 5, 33, II, 16—20.
111. Über einen Bericht von Professor De Fiore über eine Hebung der Ostflanken des Ätna. Rend. Acc. sc. fis. e mat. di Napoli. Ser. 3 anno 1925.
112. Über die Anwesenheit einer Caesium führenden Varietät des Kaliumfluorborates unter den Produkten der gegenwärtigen Tätigkeit des Vesuvs. Ann. R. Oss. Vesuviano 1926; Rend. Acc. Linc. 1926, I, 644—49.
113. Nachruf auf Carlo Viola. Rend. Acc. Linc. 1926, II.
114. Nachruf auf Agostino Ogialoro Todaro. Accademia Pontaniana 1926.
115. F. Zambonini und G. Carobbi, Die Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und der Alkalimetalle. I. Doppelsulfate von Lanthan und Kalium. Rend. Acc. Linc. 5, 33, II, 301—08.
116. — — Beitrag zum Studium der Beziehungen des Isomorphismus zwischen Gemischen des Berylliums und des Magnesiums. Rend. Acc. Linc. 5, 33, II, 218—22.
117. — — Beitrag zum Studium der Beziehungen des Isomorphismus zwischen dem dreiwertigen Thallium und den Metallen der seltenen Erden. Rend. Acc. Linc. 6, 1, 8—14.

118. F. Zambonini und G. Carobbi, Lanthanthallosulfate. Rend. Acc. Linc. 6, I, 278—83.
119. — — Über das Vorkommen der Verbindung $Mn_2K_2(SO_4)_3$ unter den Produkten der gegenwärtigen Tätigkeit des Vesuvs. Gazz. 55, 414—16.
120. — — Beitrag zum Studium der Beziehungen des Isomorphismus zwischen den Verbindungen des Berylliums und des Magnesiums. Gazz. 55, 330—35.
121. — — Beitrag zum Studium der Chromate der Metalle der Cergruppe. Rend. della R. Acc. delle Sc. fis. e mat. di Napoli 3, 31.
122. — und S. Restaino, Über die Gegenwart von Ferrochlorid unter den Produkten der gewöhnlichen Tätigkeit des Vesuvs. Ann. R. Oss. Vesuviano 3, 1, 6 s.
123. —, O. De Fiore und G. Carobbi, Über ein Schwefel-Wismutsalz des Bleis von Vulcano (Äolische Inseln). Ann. R. Oss. Vesuviano 3, 1, 6 s. 1924.
124. — und V. Caglioti, Die Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und der Alkalimetalle. I. Doppelsulfate von Lanthan und Kalium. Rend. Acc. Linc. 5, 33, II, 301—08.
125. — — Die Doppelsulfate der seltenen Erdenmetalle und der Alkalimetalle. II. Sulfate von Neodym und Kalium. Rend. Acc. Linc. 5, 33, II, 585—89.
126. — — Sulfate des Neodyms und des einwertigen Thalliums. Rend. Acc. Linc. 6, 2, 153—58.
127. — und G. Carobbi, Die Doppelsulfate der seltenen Erdmetalle und der Alkalimetalle. III. Doppelsulfate des Lanthans und Natriums. Rend. Acc. Linc. 6, II, 300—02.
128. — — Die Doppelsulfate der seltenen Erdmetalle und der Alkalimetalle. IV. Doppelsulfate des Neodyms und Natriums. Rend. Acc. Linc. 6, II, 374—77.
129. — — Über die Gegenwart von Natrium und Kaliumsilikofluorid unter den Produkten der gegenwärtigen Tätigkeit des Vesuvs. Rend. Acc. Linc. 6, 4, 171—75.
130. —, G. Carobbi und V. Caglioti, Chemische und chemisch-physikalische Untersuchungen von drei Mineralwässern von Agnano (Neapel). Ann. Chim. Appl. 15, 434—74.
131. — und R. Coniglio, Über das Vorkommen von Cäsium in beträchtlicher Menge in einem Produkt der gegenwärtigen Tätigkeit des Vesuvs. Rend. Acc. Linc. 6, 3, 521—24.
132. — und G. R. Levi, Untersuchungen über den Isomorphismus der Molybdate der Metalle der seltenen Erden mit denen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis. Rend. Acc. Linc. 6, 2, 149—52.
133. — — Untersuchungen über den Isomorphismus der Molybdate der seltenen Erden mit denen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis. Rend. Acc. Linc. 6, 2, 225—30.
134. — — Untersuchungen über den Isomorphismus der Molybdate der seltenen Erden mit denen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis. III. Rend. Acc. Linc. 6, 2, 303—05.
135. — — Untersuchungen über den Isomorphismus der Molybdate der seltenen Erden mit denen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis. V. Folgerungen aus der röntgenographischen Analyse der Molybdate des Lanthans, Cers, Praseodyms, Neodyms, Samariums. Mischkristalle der Cermolybdate und der Calciummolybdate. Rend. Acc. Linc. 6, 2, 462—65.

136. F. Zambonini und S. Restaino, Doppelsulfate von Metallen seltener Erden und Alkalimetallen. V. Sulfat des Cers (Ceroso-) und Ammonium. Rend. Acc. Linc. 6, 3, 178—83.
137. — — Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und der Alkalimetalle. VI. Ceriumkaliumsulfate. Rend. Acc. Linc. 6, 4, 5—10.
138. — — Cerothallosulfate. Rend. Acc. Linc. 6, 4, 175—81.
139. Das wissenschaftliche Werk von Q. Sella. Acheion 1927.
140. — und G. Carobbi, Beobachtungen über die chemische Zusammensetzung einiger Mineralien. Atti Soc. Ital. Sc. Natur. 60. 1924; N. Jb. Min. 1927, II, 149.
141. — und V. Caglioti, Die Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und der Alkalimetalle. IX. Sulfat des Neodyms und Rubidiums. Rend. Acc. Linc. 6, 5, 630—36.
142. — — Untersuchungen über Manganimolybdate. Rend. Acc. Sc. fis. e mat. di Napoli. Serie 3 A, 34, 23.
143. — und G. Carobbi, Eine chemische Untersuchung der gelben Inkrustationen in den vesuvischen Laven von 1631. Am. Mineralogist 12, 1—10; Atti R. Acc. Sc. fis. e mat. di Napoli. Serie 2 A, 17, 10, 26.
144. — und S. Restaino, Die Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und der Alkalimetalle. VIII. Ceronatriumdoppelsulfate. Rend. Acc. Linc. 6, 5, 828—32.
145. — — Die Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und der Alkalimetalle. XII. Cero-Cäsiumsulfate. Rend. Acc. Linc. 6, 9, 334—33.
146. — und A. Stolfi, Die Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und der Alkalimetalle. VII. Sulfate des Lanthans und Ammoniums. Rend. Acc. Linc. 6, 4, 424—29.
147. — — Die Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und der Alkalimetalle. X. Sulfate des Neodyms und Ammoniums. Rend. Acc. Linc. 6, 5, 832—37.
148. Chronologische Mittel in den Phlegräischen Feldern. Atti del XIX° Congr. Naz. dei Campi Flegrei, 10—15 giugno 1928.
149. Luigi Brugnatelli, Biographische Notizen. Bull. Soc. Geol. Ital. 47. 1928.
150. Nachruf auf Arcangelo Scacchi. Atti d. Soc. Ital. d. Sc., 23.
151. F. Zambonini und V. Caglioti, Chemische Untersuchungen über den Rosterit von S. Piero in Campo (Insel Elba) und über die Berylle im allgemeinen. Gazz. 58, 134—52.
152. — und A. Ferrari, Untersuchungen über das Phosphat und das Chlorophosphat des Bleis (Pyromorphit). Rend. Acc. Linc. 6, 7, 283—91.
153. —, S. Restaino und G. Carobbi, Die Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und der Alkalimetalle. XI. Cer(Cero)Rubidiumsulfate. Rend. Acc. Linc. 6, 6, 449—96.
154. — und V. Caglioti, Über die quantitative spektroskopische Bestimmung kleiner Mengen Strontium, Barium und Cäsium in Mineralien, Gesteinen, Mineralwässern usw. Rend. Acc. Linc. 6, 8, 268—73.
155. — — Untersuchungen über die Manganimolybdate. Gazz. 59, 400—60.
156. Die über die vulkanische Zone der Campania ausgeführten chemischen Untersuchungen. Boll. Soc. Geol. Ital. 49, 1930.
157. Eugenio Scacchi. Rend. R. Acc. Sc. fis. e mat. di Napoli 85. 1929.
158. Notiz über die Kristallformen des Kaliumheptafluotantalates, des Kaliumheptafluoniobates und des Kaliumhexafluotitanates. Bull. Soc. franç. Min. 58, 443—468. 1930.

159. Beitrag zum Studium der physikalischen Eigenschaften isomorpher Mischungen. Festschrift Victor Goldschmidt.
160. F. Zambonini und Coniglio, Über die Gegenwart löslicher Selen- und Tellurverbindungen unter den Produkten der gegenwärtigen Tätigkeit des Vesuvs. Ann. R. Oss. Vesuv. II° (3°).
161. — und G. Carobbi, Das Leucitgestein vom Averno in den Phlegräischen Feldern. R. Acc. Sc. Napoli, Ser. 2°. 1930.
162. — — Untersuchungen über Forsterit und Spinell. Boll. Soc. Natur. Napoli 41, 1930.
163. — und A. Ferrari, Über die Identität der Kristallstruktur des Cancrinites vom Monte Somma mit dem vom Mies. Rend. Acc. Linc. 6, 11, 782—88.
164. — und S. Restaino, Die Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und Alkalimetalle. XIII. Sulfate vom Praseodym und Ammonium. Rend. Acc. Linc. 6, 11, 774—79.
165. — und Malossi, Künstliche Darstellung des Lithiophilites. Z. Krist. 80, 442—454. 1931.
166. — und V. Caglioti, Neue Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Romanechits. Per. di Min. 2, 2, 3—10. 1931.
167. — und S. Restaino, Praseodymthallsulfat. Rend. Acc. Linc. 6, 9, 650—54. 1931.
168. — — Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und der Alkalimetalle. XIV. Praseodymnatriumsulfat. Rend. Acc. Linc. 6, 3—4, 69—71. 1931.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Die chemische Zusammensetzung von Narsarsukit.

Von B. Goßner und H. Strunz in München.

Aus der einzigen vorliegenden Analyse von Narsarsukit, die Ch. Christensen¹⁾ mitgeteilt hat, berechnen sich für die einzelnen Bestandteile die Verhältniszahlen: 1,027 SiO_2 , 0,1707 TiO_2 , 0,0394 Fe_2O_3 + 0,0027 Al_2O_3 = 0,042 Me_2O_3 , 0,006 MgO , 0,006 MnO , 0,260 Na_2O , 0,0374 F , 0,016 H_2O . Bei Versuchen, daraus eine Formel abzuleiten, ist man zu einem wenig einfachen Ergebnis gekommen. Wir werden im folgenden die Kennzeichnung der strukturellen Einheit mitteilen. Darnach kann die molekulare Einheit selbst nicht die Größe haben, wie sie in einem der bisher vorgeschlagenen Formelbilder dargestellt ist.

Aus den obigen Zahlen ergibt sich mit großer Annäherung das Verhältnis $SiO_2 : Na_2O = 4 : 1$ und, wenn man die Komponente 0,084 $MeO(F, OH)$ bildet, erhält man noch für $SiO_2 : (TiO_2 + FeOF) = 1,027 : 0,255 \sim 4 : 1$. Man gelangt zu einer Grundformel $[Si_4O_{11}]TiNa_2$ mit dem Molekulargewicht $M = 382$. Das zugehörige Säureradikal ist $[Si_4O_{11}]^{6-}$, dem Atombestand nach also die Kieselsäure, welche den Gliedern der Hornblendegruppe zukommt. Durch Ersatz von O^{2-} durch F^{1-} erhält man das Radikal $[Si_4O_{10}F]^{5-}$, von welchem das Silikat $[Si_4O_{10}F]FeNa_2$ mit $M = 393$ ein Salz darstellt.

Die Gitterkonstanten des im tetragonalen System kristallisierenden Narsarsukit sind:

$$\begin{aligned} a &= 10,78 \text{ \AA} \\ c &= 7,99 \text{ \AA}, \end{aligned}$$

abgeleitet aus den Reflexen 200, 400, 600 bzw. 002, 004. Mit $s = 2,751$ berechnet sich $z \times M = 1543$ und daraus $M = 386$ für $z = 4$. Die so erhaltene Molekulargröße nähert sich in befriedigender Weise den Werten, welche für die beiden oben vermuteten Formeln sich ergeben. Man darf folgern, daß dem Narsarsukit die Grundformel $[Si_4O_{11}]TiNa_2$ zukomme und daß ein Teil

dieses Bestandes durch eine Verbindung $[Si_4O_{10}F]FeNa_2$ isomorph ersetzt sei, nach der Analyse von Christensen im Umfang von ungefähr einem Drittel. In Anbetracht eines sehr kleinen Gehaltes an MnO und MgO ist vielleicht mit geringem Betrage eine dritte Komponente $[Si_4O_9F_2]MeNa_2$ beteiligt.

Es sei beigefügt, daß dem Neptunit $(SiO_3)_4TiFeNa_3$ eine dem Diopsid ganz analoge Formel zukommt. Ihre Ableitung aus dem verdoppelten Moleküle $(SiO_3)_4Mg_2Ca_2$ ist ohne weitere Erläuterung ersichtlich. Engere Beziehungen in den Gitterkonstanten vermochten wir allerdings in einer früheren Mitteilung²⁾ nicht zu erkennen.

1) Nach O. B. Bögild, Mineralogia Groenlandica 1905, S. 506.

2) Ctbl. Min. A. 1928, 274.

Die Kristallform des Silikates ist von G. Flink beschrieben worden. Das Achsenverhältnis ist $a:c = 1:0,5235$. Gegenüber der vorgeschlagenen Aufstellung haben wir die Kristalle um 45° gedreht. Hierzu gehört das aus den Gitterkonstanten abgeleitete Achsenverhältnis $a:c = 1:0,741$. Es ändern sich dabei die Formen $\{110\}$, $\{100\}$, $\{111\}$ in $\{100\}$, $\{110\}$, $\{101\}$. Die neue Aufstellung dürfte den Vorzug verdienen. Eine Form $\{hk0\}$ mit dem Winkel $(hk0):(110) = 18^\circ 17'$ wird von Flink wohl irrtümlich als $\{210\}$, statt als $\{310\}$ angegeben. In der neuen Aufstellung erhält sie das Zeichen $\{210\}$.

G. Flink hat bereits gemäß der Verteilung der Flächen $\{hk0\}$ und $\{111\}$ gefolgert, daß die Kristalle der pyramidal-hemiedrischen Klasse angehören. Einem Laue-Diagramm für (001) kommt tatsächlich eine Symmetrie nach Ebenen nicht zu. Die Kristalle sind also einer der Symmetrieklassen S_4 , C_4 oder C_{4h} zuzuordnen.

Für die Bestimmung der Translationsgruppe ist zunächst die Tatsache von Belang, daß $P_{[110]} = 15,25$ aus Schichtlinienabständen sich ergibt, während sich $P_{[110]} = 15,24 = a/\sqrt{2}$ berechnet. Der in $a = 10,78 \text{ \AA}$ und $c = 7,99 \text{ \AA}$ gekennzeichnete Elementarbereich ist zugleich die kleinste strukturelle Einheit, entweder in einfachen oder in innenzentrierten tetragonalen Prismen dargestellt. Auf den Drehspektrogrammen wurden folgende Reflexe:

200, 400, 600, 002, 004;

510, 710;

301, 701, 202, 402, 602, 802, 103, 204, 303, 305;

114, 116, 611, 811, 312, 512, 712, 912, 213, 215, 314

indiziert. Es ist das Gesetz des Ausfalles der Reflexe mit „ $h+k+l =$ ungerade Zahl“ gegeben. Die Translationsgruppe ist also im innenzentrierten Prisma dargestellt.

Ist die Bestimmung der Symmetrieklasse C_{4h} auf Grund der beobachteten Formen richtig, dann ist für die Erkennung der Raumgruppe noch bestimmend, daß (001) in den geraden, nicht erst in der 4., 8. usw. Ordnung reflektiert. Es ergibt sich eindeutig die Zuordnung zur Raumgruppe C_{4h}^5 .

Diesen Überlegungen liegt die allerdings sehr wahrscheinliche Annahme der Zugehörigkeit zur tetrag.-dipyramidalen Klasse zugrunde. Anderen Falles wäre noch die Zuordnung zu den Raumgruppen S_4^2 und C_4^2 möglich.

Andererseits ist die Zahl der indizierten Reflexe etwas begrenzt, so daß vielleicht für das Gesetz des Ausfalles der Reflexe mit „ $h+k+l =$ ungerade Zahl“ noch eine Steigerung der Sicherheit wünschenswert erscheint. Für alle Fälle sei noch erwähnt, daß bei Fehlen dieses Gesetzes wenigstens das Gesetz des Ausfalles der Reflexe $\{hk0\}$ mit „ $h+k =$ ungerade Zahl“ und jenes des Ausfalles der ungeraden Ordnungen von (001) gilt. Es ergäbe sich dann die Zuordnung zur Raumgruppe C_{4h}^1 . Angesichts der auf Drehspektrogrammen von bester Beschaffenheit eindeutig indizierbaren Reflexe ist aber die Zuordnung zur Raumgruppe C_{4h}^5 kaum als fraglich zu bezeichnen.

Eingegangen den 22. Dezember 1934.

Konvergenzaufnahmen als Verfahren zur Herstellung von Schichtliniendiagrammen in besonders kurzer Zeit.

Von O. Kratky.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut f. Faserstoffchemie Berlin-Dahlem.

(Mit 1 Textfigur.)

Zur Herstellung von Schichtlinienaufnahmen makroskopischer Kristalle wurde eine Kamera ausgearbeitet, mit welcher man in $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{8}$ der Zeit Diagramme erhalten kann, wie bei Anwendung der gewöhnlichen Drehkristallmethode. Wesentlich ist die Anwendung eines Röntgenstrahlbündels, welches in der Ebene normal zur zu bestimmenden Translationsperiode (= Kameraachse) eine möglichst große Konvergenz ($4-10^\circ$) besitzt. Der Kristall steht während der Exposition ruhig, wird aber im Verlaufe einer Aufnahme 1—3mal ruckweise um die Kameraachse weitergedreht.

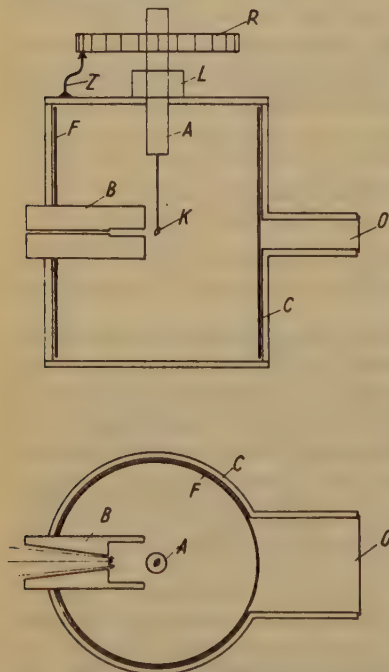


Fig. 1. Auf- und Grundriß der Konvergenzkamera.

K = Kristall, A = Achse, L = Lager,
 R = Rad mit Winkelteilung, Z = Zeiger,
 B = Blende, F = Film, C = Zylinder,
 O = Öffnung für Primärstrahl.

(Im Verhältnis 1 : 2 verkleinert.)

Nachfolgend wird eine „Konvergenz-Kamera“ beschrieben, mit deren Hilfe man Schichtlinienaufnahmen makroskopischer Kristalle in etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{8}$ der Zeit erhalten kann, wie bei Anwendung der Drehkristallmethode. Fig. 1 gibt eine schematische Zeichnung der Kamera in praktisch erprobter Dimensionierung. Der Kristall K ist auf der im Lager L drehbaren Achse A justiert. Auf der Achse sitzt das Rad R , auf welchem eine Winkelteilung angebracht ist. Der mit dem Kameragehäuse fest verbundene Zeiger Z ermöglicht die Ablesung bei Drehung der Achse (eine besondere Genauigkeit ist nicht erforderlich). Die Röntgenstrahlung wird durch die Blende B begrenzt. Sie besitzt in der Ebene normal zur Drehachse eine Konvergenz von 14° ; in der Ebene parallel zur Achse ist die Konvergenz gering, etwa wie bei gewöhnlichen Röntgenblenden. Bei einer Breite von 0,8 mm wurde eine Länge von 33 mm gewählt. Die Öffnung O ermöglicht den Austritt des Primärstrahls. Diese, sowie die Blendenöffnung ist mit schwarzem Papier verklebt, zum Schutze des Filmes F , welcher an der Innenwand des Zylinders C anliegt.

Die Kamera wird nun ganz dicht an ein Röntgenrohr mit möglichst langem Fokus gebracht. Dadurch kann man erreichen, daß auf den Kristall das durch die Pfeile angedeutete Strahlenbündel fällt. Bei den derzeit im Handel befindlichen Röhrentypen ist eine Konvergenz von etwa 4 bis 10° möglich. Der Kristall ist mit der zu bestimmenden Translationsperiode in die Drehachse eingestellt und steht im übrigen beliebig. Die Aufnahme selbst erfolgt bei ruhig stehendem Kristall. Wie man einsieht, müssen die Reflexe jener Ebenen, welche sich zufällig in Reflexionsstellung befinden, auf Schichtlinien liegen. Zum Unterschied von der Drehkristallaufnahme, wo die Ebenen nur einen kleinen Bruchteil der Belichtungszeit in Reflexionsstellung bleiben, sind sie hier dauernd in Reflexionsstellung, und es kommt daher in ungleich kürzerer Zeit zur Entstehung eines Bildes. Da jedoch im allgemeinen die Anzahl der gleichzeitig reflektierenden Ebenen wegen der Kleinheit des Konvergenzwinkels gering ist, wäre die Schichtliniencharakter zu wenig ausgeprägt. Dieser Mangel wird dadurch behoben, daß der Kristall um die Kameraachse — die bei der gewählten Einstellung identisch ist mit der zu bestimmenden Translationsrichtung — in bestimmten Zeitabständen ruckweise um einen Winkel weitergedreht wird, der größer ist als die Konvergenz des Primärstrahles. Es kommen auf diese Weise immer neue und bei ein- bis dreimaligem Weiterdrehen stets genügend viele Ebenen zur Reflexion.

Je länger der Fokus und je kleiner der Abstand dieses vom Fenster der Röntgenröhre, um so größer ist die Konvergenz des Primärstrahles; entsprechend verringert sich die Anzahl der Einzelexpositionen und mithin die gesamte Belichtungszeit.

Einer Vergrößerung des Konvergenzwinkels durch Verkürzung der Blende ist dadurch eine Grenze gesetzt, daß bei Kristalldimensionen — und entsprechender Blendenbreite — von der Größenordnung 1 mm eine Blendenlänge von 30 — 60 mm erforderlich ist, will man für die Röntgenstrahlen in der Ebene parallel zur Drehachse jenen Grad von Parallelisierung erreichen, der zur Ausbildung scharfer, gut vermeßbarer Schichtlinien notwendig ist.

Die eingangs angegebene Abkürzung der Belichtungszeit ist experimentell erprobt. Der Quotient aus der Belichtungszeit einer Drehkristallaufnahme und der einer Konvergenzaufnahme bei gleich dichter Belegung der Schichtlinien mit Punkten hängt außer von der angewendeten Konvergenz noch wesentlich von den übrigen Blendendimensionen, der Kristallgröße und -symmetrie ab. In mehreren Fällen konnte man ihn ungefähr gleich setzen der Anzahl Grade, welche die Konvergenz des Primärstrahlbündels betrug. Es soll in diesem Zusammenhange noch bemerkt werden, daß die Kombination von konvergenter Blende und gedrehtem Kristall im wesentlichen zu einer Verschmierung der Punkte längs der Schichtlinien führt, ohne erhebliche Abkürzung der Belichtungszeit.

Über die praktische Verwendung der Kamera gemeinsam mit Herrn Yukichi Go wird in anderem Zusammenhang berichtet.

Eine Indizierung solcher Aufnahmen wäre nur möglich, wenn man die intermittierenden Drehungen weglassen und nur in einer Stellung exponieren wollte.

Zur Erzielung einer vollständigen Ebenenstatistik müßte dann eine größere Anzahl von Aufnahmen hergestellt werden. Sie lassen sich allerdings zum Unterschied von Drehkristallaufnahmen eindeutig indizieren¹⁾. Um die Zahl der notwendigen Aufnahmen zu erniedrigen, kann man auch den Konvergenzwinkel der Blende vergrößern (30—45°), muß aber dafür die Unannehmlichkeit in Kauf nehmen, die ganze Kamera zu schwenken. Im ganzen wird man wohl auf eine Indizierung von Konvergenzaufnahmen makroskopischer Kristalle besser verzichten und das Verfahren in der oben beschriebenen Form lediglich zur Bestimmung von Translationsperioden verwenden.

Vorteile der Methode:

1. Gegenüber der Drehkristallaufnahme wird eine Abkürzung der Belichtungszeit auf etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{3}$ erreicht.
2. Es ist kein Antrieb (Motor, Uhrwerk) erforderlich.
3. Die Justierung der Kamera ist besonders leicht:
 - a) da die Intensität des ausgeblendeten Primärbündels besonders groß ist;
 - b) da die Konvergenz der Blende, die im allgemeinen größer ist als die Konvergenz des Strahlenbündels, einen gewissen Spielraum bei der Aufstellung offen läßt.

Eingegangen den 22. Dezember 1931.

Über Hessit.

Von L. Tokody in Budapest.

In neuerer Zeit wurde der Hessit — auf Grund seiner äußeren Morphologie — als kubisches Mineral betrachtet. Nach den Röntgenuntersuchungen von Ramsdell²⁾ ist er — wahrscheinlich — rhombisch.

Die röntgenographischen Untersuchungen des Hessit von Botes (Komitat Alsó Fehér, Siebenbürgen, Ungarn) führten zu folgenden Ergebnissen³⁾.

Die mit *Mo-K*-Strahlung erhaltenen Laue-Diagramme waren derart verschwommen, daß ihre Auswertung unmöglich war. Auch war es nicht möglich, innerhalb in Frage kommender Zeiten Seemann-Diagramme von einzelnen Flächen mit mehr als einer Linie zu erhalten. Auf einer nach dem Debye-Scherrer-Verfahren mit *Mo*-Antikathode erhaltenen Aufnahme kamen 11 Ringe zum Vorschein. Die Berechnung dieser Aufnahme ergab keine eindeutige Lösung.

Die mit *Cu-K*-Strahlung nach mehrstündiger Exposition erhaltenen Debye-Scherrer-Diagramme ließen auf ein außerordentlich schlechtes

1) O. Kratky, Z. Krist. **76**, 517. 1931.

2) L. S. Ramsdell, The crystall structure of some metallic sulfides. Am. Min. **10**, 281—304. 1925.

3) Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Kristalle war: *Ag* 59,41, *Au* 4,73, *Te* 35,97%, Summe 100,11. Geringe Spuren von *Fe* sind vorhanden; *Sb*, *S* und *SiO₂* fehlen vollständig. Analytiker: J. Sűrű. — Aus diesen Angaben läßt sich — unter Rücksichtnahme auf das *Ag* substituierende *Au* — das Molekulargewicht zu 353,85 berechnen. Spez. Gew. = 8,350 bei 15° C.

Beugungsvermögen des Hessit schließen. Trotz ihrer Schwäche waren die Interferenzringe gut vermessbar. Gleiches gilt von den mit *Fe-K*-Strahlung gewonnenen Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Mehr Aussicht auf Erfolg versprachen Drehkristallaufnahmen, bei denen als Drehachsen die Kanten des vorher goniometrisch vermessenen und kubisch indizierten Kristalls verwendet wurden. Die sämtlichen Drehaufnahmen wurden mit *Cu-K*-Strahlung aufgenommen und mehrstündig exponiert.

Das mit $[101]$ als Drehungsachse erhaltene Diagramm wich wesentlich vom normalen Typus ab und ähnelte einem Faserstrukturdiagramm. Die Interferenzpunkte waren sichelförmig verzogen und neben ihnen konnte man Debye-Ringe erkennen. Offenbar war die ursprüngliche Gitterorientierung gestört, wenn auch eine bevorzugte Orientierung noch zu erkennen war. Würde der Hessit tesserale Symmetrie besitzen, so wäre ein verhältnismäßig einfaches und punktarmes Diagramm zu erwarten. Es zeigten sich jedoch auf zwei Dritteln der gesamten Filmfläche 55 vermessbare Punkte, was ohne Zweifel auf eine niedrigere Symmetrie als die reguläre hinweist. Das Diagramm schien zur weiteren Auswertung geeignet; daher wurden noch nach anderen Zonenachsen Aufnahmen verfertigt und zwar 1. Drehachse $[110]$ bei 12stündiger Expositionszeit, 2. Drehachse $[100]$, Belichtungszeit 15 Stunden.

Auf den Aufnahmen lassen sich keine bestimmten Schichtlinien erkennen. Solche hätten auftreten müssen, wenn die eingestellten Drehachsen wirklich den niedrig indizierten rationalen Richtungen des Hessitgitters entsprächen. Das ursprüngliche Gitter ist demnach in eine Form übergegangen, deren rationale Richtungen im ursprünglichen Gitter nicht einfach indiziert sind. Doch sind während der Umlagerung die Bausteine nicht regellos, sondern in eine, vielleicht auch mehrere, neue Vorzugslagen übergeführt worden. Die Rekristallisation ist somit orientiert. Eine Schwankung der Bausteine um eine mittlere Richtung innerhalb eines nicht zu großen Winkelbereiches ist zu erkennen.

Die Auswertung der Diagramme der tesserale Symmetrie entsprechend gab vollständig unbrauchbare Daten, hingegen war die Aufstellung einer monoklinen quadratischen Form, nämlich

$$Q \cdot 10^3 = 17,77 h^2 + 15,63 k^2 + 20,56 l^2 - 9,15 hl$$

(für *Cu-K*-Strahlung), möglich. In der Tabelle der Seite 156 geben wir den Vergleich zwischen den berechneten und den aus den Diagrammen entnommenen Werten von $\sin^2 \theta$. Dabei wurden die $\sin \theta$ -Werte aus zwei Pulveraufnahmen (einer mit *Cu-K*- und einer mit *Fe-K*-Strahlung) und der Drehkristallaufnahme um $[100]$ entnommen und gemittelt. Die Übereinstimmung der Diagramme und die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte von $\sin^2 \theta$ sind ausgezeichnet; die Fehlergrenzen sind sehr klein.

Die Gitterparameter sind demnach $a = 5,98 \text{ \AA}$, $b = 6,31 \text{ \AA}$, $c = 5,56 \text{ \AA}$, $\beta = 75^\circ 02'$. Die Zahl der Moleküle im Elementarkörper ist $n = 2,9 \sim 3$. Das Achsenverhältnis der Niedertemperaturmodifikation des Hessit wäre demnach $a : b : c = 0,9477 : 1 : 0,8841$.

Tabelle I.

Vereinigte Werte aus zwei Pulver- und einer Drehaufnahme [100] von der Niedertemperaturmodifikation des Hessit.

Nr. d. Linie	Int.	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gefund.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	Indices
1	m	0,2410	—	—	β von Nr. 3
2	st	250	62,5	62,5	(020)
3	st	268	71,08	71,08	(200)
4	s	286	82,24	82,24	(002)
5	s	302	—	—	β von Nr. 7
6	■	312	—	—	β von Nr. 8
7	st	333 ± 3	110,9	111,4	(20 $\bar{1}$), (12 $\bar{1}$)
8	st	345 ± 2	119,0	119,8	(10 $\bar{2}$)
9	st	363 ± 2	131,8	133,5	(220)
10	s	377 ± 3	142,1	140,6; 141,4	(030), (022)
11	■	401 ± 2	160,8	159,9	(300)
12	■	416 ± 1	173,0	175,5	(310)
13	■	436 ± 2	190,1	192,9	(20 $\bar{2}$)
14	s	461 ± 5	212,4	212,5	(321)
15	s	483 ± 6	—	—	β von Nr. 17
16	s	500 ± 0	250,0	250,0	(040)
17	■	538 ± 4	289,4	284,3	(400) und β von Nr. 20
18	st	555 ± 1	308,0	307,2	(104)
19	s	578 ± 2	334,0	332,4	(042)
20	st	594 ± 1	352,8	346,6	(420)
21	s	605 ± 4	366,0	363,7	(242)
22	■	618 ± 1	381,9	383,4	(224)
23	■	625	390,6	390,6; 391,2	(050), (024)
24	s	$649 \pm 0,5$	421,9	415,5	(501)
25	■	661	436,9	444,3	(500)
26	s	700 ± 5	490,7	490,0	(522)
27	s	717 ± 2	514,0	514,0	(005)
28	■	736 ± 1	541,7	534,3	(440)
29	s	771 ± 2	594,4	600,9	(601)
30	■	788 ± 2	620,9	618,7	(612)
31	■	799 ± 1	638,4	639,7	(600)
32	■	825 ± 3	680,6	684,8	(062)
33	s	850	722,5	722,7	(360)
34	■	866	750,0	755,8	(016)

Da es keine monoklinen Raumgruppen gibt, in denen dreizählige Punktlagen vorkommen, müssen mindestens zwei ungleichwertige Moleküle Ag_2Te angenommen werden. Im einfachsten Falle wird man den Molekülschwerpunkt in eine einzählige Punktlage ohne Freiheitsgrad und die beiden andern in eine zweizählige Punktlage legen. Dies ist nur in den monoklinen Raumgruppen \mathbb{C}_s^1 , \mathbb{C}_2^1 und \mathbb{C}_{2h}^1 möglich. Ob dieser Art der Indizierung Realität zukommt, ist mangels einer anderweitigen Kontrolle nicht zu entscheiden.

Um nachzuweisen, ob das beobachtete Raumgitter wirklich einen stabilen Endzustand darstellt, wurde eine Probe von Hessit bei 250°C während vier Stunden im Stickstoffstrom erhitzt, langsam abgekühlt und dann zu einer Pulveraufnahme verwendet. Letztere zeigte gegenüber der Aufnahme der unbehandelten Probe keine Unterschiede. Das ursprüngliche Gitter des Hessit ist also bereits vollständig in das Raumgitter der neuen Modifikation übergegangen. Zusammen mit dem Befund von Borchert¹⁾ bedeutet dies, daß die Umwandlung reversibel erfolgt, und daß das Mineral primär in der kubischen Hochform entstanden ist.

Die Untersuchungen wurden im Min.-petr. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich begonnen, im Phys.-chem. Institut der Techn. Hochschule in Wien weitergeführt. Es sei hier den Leitern der genannten Institute, Herren Prof. Dr. P. Niggli (Zürich) und Prof. Dr. E. Abel (Wien) mein aufrichtigster Dank gesagt. Zu besonderem Dank bin ich Herrn Doz. Dr. F. Halla (Wien) verpflichtet, der die noch erforderlichen Aufnahmen ausgeführt und mich auch bei der Diskussion mit seinem Rat unterstützt hat.

Eingegangen den 7. Dezember 1934.

Die Kristallstruktur von Bleifluobromid $PbFBr$.

Von W. Nieuwenkamp und J. M. Bijvoet in Amsterdam.

Bei der Strukturbestimmung des $PbFCl$ ²⁾ konnten wir die Lagen der Cl -Atome nur feststellen, nachdem die der F -Atome einer räumlichen Analogie mit PbF_2 entnommen waren. Die Bestimmung des $PbFBr$ führt allein aus Röntgendaten zu denselben Lagen für die Br -Atome, welche die Cl isomorph ersetzen.

Darstellung des $PbFBr$.

Die Erwartung, daß Eigenschaften und Darstellungsweise von $PbFBr$ denen des $PbFCl$ ähnlich sind, gründet sich auf die Übereinstimmung der Ionenradien, welche es wahrscheinlich macht, daß Cl - und Br -Ionen einander isomorph ersetzen können.

Die Darstellung dieser neuen Substanz gelingt, ganz analog mit der des $PbFCl$, indem man einen Überschuß einer wässrigen $PbBr_2$ -Lösung mit KF versetzt. Das $PbFBr$ fällt in farblosen tetragonalen Täfelchen aus, welche im Konoskop ein einachsigt negatives Bild zeigen.

Bestimmung der Elementarzelle.

Pulveraufnahmen wurden gemacht mit $Cr\text{-}K_{\alpha,\beta}$ und $Cu\text{-}K_{\alpha}$ -Strahlen. Die Streuwinkel wurden geeicht durch Zumischung von $NaCl$. Die beobachteten Reflexe konnten indiziert werden:

1) H. Borchert, Beiträge zur Kenntnis der Tellurerze. N. Jb. Min. **61**, 121. 1930.

2) Z. Krist. **81**, 469. 1932.

$\sin^2 \vartheta = A(h_1^2 + h_2^2) + B h_3^2$ mit $A = 0,0338_5 \pm 0,00005$ für $Cu-K_\alpha$ -Strahlen.
 $B = 0,0403 \pm 0,00003$

(Vgl. die Tabelle II.) Dies ergibt für die Gitterdimensionen

$$a = 4,18 \text{ \AA} \pm 0,005$$

$$c = 7,59 \text{ \AA} \pm 0,01.$$

Die pyknometrisch bestimmte Dichte 7,52 entspricht $1,97 \approx 2$ Molekülen pro Zelle.

Bestimmung der Atomlagen.

Da die leichten F -Ione sich in den Intensitäten kaum bemerkbar machen, bestimmen wir unter vorläufiger Vernachlässigung ihres Anteils an der Streuung zuerst die Lagen von Pb und Br .

Die einzige systematische Auslöschung ist $h_1 h_2 0$, wenn $h_1 + h_2$ ungerade. Die zweizähligen Lagen tetragonalen Raumgruppen, die hiermit im Einklang sind, haben entweder die XY -Koordinaten 00 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ oder $0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0$. Wäre von diesen beiden Lagen die eine von Pb , die andere von Br eingenommen, so würde sich für die Reflexe (110) eine zu kleine Intensität im Vergleich mit (200) berechnen (1:5). Die Beobachtung, daß beide Reflexe ungefähr von gleicher Intensität sind, zeigt, daß Pb und Br beide die gleichen XY -Koordinaten haben, die wir als 00 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ schreiben wollen.

Solche Lagen kommen in tetragonalen Raumgruppen vor in den Punktlagenkombinationen 1), 2) oder 3):

	Pb	Br
1)	$00u \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}u$	$00w \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}w$
2)	$0u \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}u + \frac{1}{2}$	$00w \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}w + \frac{1}{2}$
3)	$00u \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{u}$	$00w \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{w}$

Die Fälle 1) und 2) werden ausgeschlossen wegen der Beobachtung von Reflexen $h_1 h_2 h_3$ mit $h_1 + h_2$ bzw. $h_1 + h_2 + h_3$ ungerade. Es bleibt also nur der Fall 3), dessen Parameter u und w jetzt zu bestimmen sind.

Vernachlässigen wir noch den geringen Einfluß der Fluorstreuung, so gestatten die Strukturfaktoren

$$\text{a) } h_1 + h_2 \text{ gerade} \quad 2 F_{Pb} \left(\cos 2\pi u h_3 + \frac{F_{Br}}{F_{Pb}} \cos 2\pi w h_3 \right)$$

$$\text{b) } h_1 + h_2 \text{ ungerade} \quad 2 F_{Pb} \left(\sin 2\pi u h_3 + \frac{F_{Br}}{F_{Pb}} \sin 2\pi w h_3 \right)$$

die Einteilung der Reflexe in Gruppen mit gleichem h_3 und nur geraden oder nur ungeraden Summen $h_1 + h_2$. Für jede Gruppe vergleichen wir den Wert, welcher sich für den Klammerausdruck aus den Beobachtungen herleiten läßt ($S_{\text{beob.}}$) mit den berechneten ($S_{\text{ber.}}$)¹⁾. Aus dem Intensitätsverlauf innerhalb jeder Gruppe werden dazu die kontinuierlichen Faktoren

1) Das Verhältnis $\frac{F_{Br}}{F_{Pb}}$ kann konstant (gleich $\frac{1}{10}$) angenommen werden.

(einschließlich F_{Pb}) aus den durch Photometrierung ermittelten Intensitäten eliminiert. Die Mittel der so für jede Gruppe bestimmten Werte sind

$S_{\text{beob.}}$	$h_3 =$ 0 1 2 3 4 5 6 7								
a) $h_1 + h_2$ gerade	14	0	10	5	0	10	8	13	
b) $h_1 + h_2$ ungerade	0	6	10	6	12	0	± 7	—	

Aus den für alle Parameterpaare berechneten $S_{\text{ber.}}$ sind hiermit nur im Einklang die bei $u = \pm 0,20$ und $w = \pm 0,65$. Diese Parameterwerte sind dieselben wie die für Pb und Cl in $PbFCl$.

Für die F -Ionen kommt räumlich wohl nur noch die Lage $0\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}00$ in Betracht. Jetzt kann die Korrektur für den Einfluß der Fluorstreuung für jede Fläche einzeln vorgenommen werden. Die Mittel dieser sich nunmehr nur auf Pb und Br beziehenden S -Werte sind die (wenig von obigen abweichenden) $S_{\text{beob.}}$ -Werte der Tabelle I. Die Parameter lassen sich dann genauer bestimmen zu

$$u_{Pb} = 0,19 \pm 0,008$$

$$w_{Br} = 0,65 \pm 0,015.$$

Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung ersieht man aus den Tabellen I und II. (S. a. nächste Seite.)

Tabelle I.

Vergleich berechneter und beobachteter Werte der Struktur-
faktoren:

		$h_3 =$ 0 1 2 3 4 5 6 7								
a) $h_1 + h_2$	$S_{\text{beob.}}$	14	0	9	5	0	11	9	12	
gerade	$S_{\text{ber.}}$	14	1	-9	-5	-1	10	8	10	
b) $h_1 + h_2$	$S_{\text{beob.}}$	0	6	10	6	12	0	± 7	—	
ungerade	$S_{\text{ber.}}$	0	6	10	-6	-12	2	6		

Für $S_{\text{ber.}}$ ist das Streuvermögen $F_{Pb} = 10$ und $F_{Br} = 4$ gesetzt worden. $S_{\text{beob.}}$ ist das Mittel der S -Werte, welche den betreffenden Reflexen entnommen sind unter Berücksichtigung der Flächenzahl, des kontinuierlichen (experimentellen) Intensitätsverlaufs und der Fluorstreuung. $S_{\text{beob.}}$ wurde so normiert, daß sich für $h_1 + h_2$ gerade, $h_3 = 0$ der berechnete Wert 14 ergab.

Bei den angegebenen Werten der Parameter der Atomlagen:

$$Pb \ 00u \ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{u} \quad Br \ 00w \ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{w} \quad F \ 0\frac{1}{2}0 \ \frac{1}{2}00$$

findet man dann für die Abstände benachbarter Atome

	Pb			Br		F
Pb	4,19	4,19	5,50	3,19	3,45	2,57
Br				4,19	3,72	3,39
F						2,96

Die Struktur ist vollkommen der des $PbFCl$ analog; für die Diskussion können wir daher auf die zitierte Arbeit verweisen.

Tabelle II.
Pulverdiagramm von *Pb Br F* mit *Cu-K_α*-Strahlen.

<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta$		νS^2	$I_{\text{beob.}}$	<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta$		νS^2	$I_{\text{beob.}}$
	ber.	beob.				ber.	beob.		
001	10	—	0	—	302	346	346	9	2
100	34	—	—	—	311	349	—	0	—
002	41	41	2	1*	223	363	—	2	—
101	44	44	4	2	006	371	—	2	—
110	68	68	8	4	312	380	380	18	4
102	75	75	10	5	205	393	394	15	3
111	78	—	0	—	303	397			
003	93	—	0	—	106	405	404	4	1*
112	109	109	10	4	215	427	—	1	—
103	126	126	4	2	313	431	431	7	1
200	135	135	11	4	224	436	—	0	—
201	146	—	0	—	116	438	439	5	2*
113	160	160	3	1	320	440	—	—	—
004	165	—	0	—	321	450	450	9	1
210	169	—	—	—	304	469	469	14	3
202	177	178	6	2	322	481	480	19	4
211	180	180	8	2	314	503	—	0	—
104	199	198	14	5*	007	505	505	9	3*
212	210	211	20	5	206	506			
203	228	228	2	1	225	528	530	19	3
114	232	—	0	—	323	533			
005	257	257	3	2*	107	538	540	21	4
213	262	262	8	3	216	540			
220	271	272	10	3	400	542	—	0	—
221	281	—	0	—	401	552			
105	291	—	0	—	305	562	—	0	—
204	300	—	0	—	117	572	571	11	3*
300	305	—	—	—	410	575	—	—	—
222	312	314	11	2	402	583	585	15	3
301	315				411	586			
115	325	326	8	2	315	596	596	17	3
214	334	337	44	10	324	605	608	36	6
310	339				330	609			
					412	617	617	19	3

Die mit einem * bezeichneten Reflexe, welche der Basis und benachbarten Flächen angehören, wurden infolge der nicht ganz regellosen Orientierung der tafelförmigen Kriställchen zu stark beobachtet.

Eingegangen am 21. Januar 1932.

Note on the Crystal Structure of Silver Sulphate, Ag_2SO_4 .

By W. H. Zachariasen in Chicago.

In Z. Krist. **80**, 402. 1934 K. Herrmann and W. Ilge published a paper on the crystal structure of silver sulphate. The paper contains statements which cannot go unchallenged.

Herrmann and Ilge give the parameter values for oxygen as $x = 0.025$, $y = 0.22$ (0.28), $z = 0.23$ (0.27). (For particulars the original paper must be consulted.) A sulphur atom in (000) is surrounded by four oxygen atoms having positions $(\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - z)$, $(\frac{1}{4} - x, y + \frac{3}{4}, z + \frac{3}{4})$, $(x + \frac{3}{4}, y + \frac{3}{4}, \frac{1}{4} - z)$, $(x + \frac{3}{4}, \frac{1}{4} - y, z + \frac{3}{4})$. These four oxygen atoms form a polyhedron which is far from being a regular tetrahedron. F. ex. the distance between the oxygen atoms in $(\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - z)$ and $(\frac{1}{4} - x, y + \frac{3}{4}, z + \frac{3}{4})$ is only 0.86 Å. This enormous deformation Herrmann and Ilge attribute to the polarizing influence of the silver atoms. It is hard, however, to believe such a statement. It is naturally not unlikely that the silver atoms really cause some deformation of the SO_4 -group; but the present author is of the opinion that it would not be large enough to be detected by photographic methods.

The object of the present note is to show that the observations given by Herrmann and Ilge can be satisfactorily accounted for on the basis of a reasonable structure.

Some months ago Mr. G. E. Ziegler and I submitted to Z. Krist. a paper on the crystal structure of Na_2SO_4 . This compound, as it is well known, is reported to be isomorphous with Ag_2SO_4 . We based our determination of the parameters on a large number of observations and we succeeded in fixing all parameter values with considerable accuracy. The SO_4 -group proved to be an almost perfect tetrahedron.

Using parameter values only slightly different from those which I found in Na_2SO_4 it is possible to obtain satisfactory agreement between observed and calculated intensities for Ag_2SO_4 , as the following table shows.

Table I.

hkl	Int. obs.	(F) calc. Zach.	Int. calc. Herrmann and Ilge	hkl	Int. obs.	(F) calc. Zach.	Int. calc. Herrmann and Ilge
022	s	250	55	066	s-vs	500	63
040	s	668	167	404	nil	69	0
220	vs	628	299	008	m	343	15
202	s	314	331	040.2	w	228	17
004	w	216	4	042.0	m	428	25
044	nil	113	0	4.0.88	m	248	11
026	s	441	164	660	ms	351	25
080	ms	429	122	606	ms	321	26
400	s	431	128	0.0.12	ms	332	31
440	s	481	67	0.16.0	ms	368	41

vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak.

The structure amplitudes given in column 3 in the above table were calculated on the basis of the following parameter values:

1) Referred to centre of symmetry as origin

$$u = 0.450 \quad x = 0.022 \quad y = 0.058 \quad z = 0.208,$$

2) Referred to the origin used by Herrmann and Ilge

$$u = 0.325 \quad x = 0.147 \quad y = 0.067 \quad z = -0.083.$$

As F curves for S and O , I used the ones given in the Na_2SO_4 paper while the F -curve for Ag was calculated by Thomas' method. The observations in table I are arranged according to increasing glancing angle. Minor discrepancies may be due to the high absorption. It would have been desirable if Herrmann and Ilge had published the observations also for reflections from planes with general indices. The amount of data which they used hardly justifies the boldness of their statement.

With my parameter values the interatomic distances are:

In SO_4 -group: $S-O$ 1.48 Å $O-O$ 2.40, 2.42 and 2.42 Å.

Ag is surrounded by six oxygen atoms at distances 2.76 Å, 2.40 Å and 2.34 Å.

Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago,
December 17th, 1931.

Received January 4th, 1932.

K. Herrmann: Bemerkung zur Notiz von W. H. Zachariasen.

Der Befund von Herrn Zachariasen, dessen Berechtigung wir nach Nachprüfung nicht bestreiten können, verpflichtet uns, das Silbersulfat einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, wobei wir nach Möglichkeit Intensitätsmessungen, nicht Schätzungen verwenden wollen. Wir hoffen, so Klarheit zu gewinnen, ob das SO_4 -Tetraeder soweit gehend zerdrückt ist, wie wir es gefunden zu haben glauben, oder nur so wenig, wie es Herr Zachariasen berechnet.

Selbst für den Fall aber, daß sich die von uns angegebenen Parameter der Sauerstoffatome als irrig erweisen sollten, bleiben unsere Überlegungen in der Schlußbemerkung unserer Arbeit bestehen, da ja für diese nur die Raumgruppe und die geometrischen Orte der Ionen von Bedeutung sind. Die Raumgruppe aber, sowie die geometrischen Orte der Ionen und auch der Parameter der Silber-Ionen werden ja von Herrn Zachariasen nicht bezweifelt.

Bücherbesprechungen.

Hans Schneiderhöhn und Paul Ramdohr, **Lehrbuch der Erzmikroskopie**. II. Band. Verlag von Gebr. Borntraeger, Berlin 1931. Geb. RM. 72.—.

Hans Schneiderhöhn und Paul Ramdohr, **Erzmikroskopische Bestimmungstabeln**. Verlag von Gebr. Borntraeger, Berlin 1931. RM. 3.80.

Es kann kaum bezweifelt werden, daß der große Aufschwung, den die Erzmikroskopie in den letzten 10 Jahren im deutschen Sprachgebiet genommen hat, zu einem nicht unerheblichen Teil auf das Erscheinen von H. Schneiderhöhns Buch »Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten« zurückzuführen ist. An diesem Ergebnis war sowohl die Menge wissenswerter Dinge, die auf sachlichem und technischem Gebiete mitgeteilt wurde, wie auch das überaus anregend wirkende, vorzüglich reproduzierte Abbildungsmaterial beteiligt. In der nun vorliegenden, von H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr bearbeiteten, zweiten Auflage des Buches finden sich die gleichen Vorteile, und zwar in ganz erheblich erweitertem und gesteigertem Maße realisiert. Das Tatsachen- und Beobachtungsmaterial erfaßt über 200 Mineralarten, worunter viele recht seltene Erze, und hat eine Fülle angenommen, die den Ausdruck »Handbuch« statt »Lehrbuch« rechtfertigen würde. Dabei ist das aufnahme- und reproduktionstechnisch erstklassige Abbildungsmaterial mit den knappen aufschlußreichen Legenden an sich schon eine ausgiebige Quelle der Belehrung und des Ansporns zu weiteren, vergleichenden Studien. Inhaltlich beschränkt sich dieser zuerst erschienene, zweite Band auf die systematische Behandlung der Erze und ihrer Begleiter, wobei methodisch analog vorgegangen wird wie in der älteren Auflage. Die Verwendung der Ostwaldschen Farbenskala zur Definierung der Reflexfarben ist fallengelassen worden, dagegen wurde aber die zahlenmäßige Bestimmung des Reflexionsvermögens mit Hilfe des Leitzschen Okularphotometers konsequent durchgeführt und dadurch ein ganz neues, längst ersehntes, diagnostisches Hilfsmittel gewonnen¹⁾. Referent kann aus eigener Erfahrung bestätigen, daß die so gegebene Arbeitsmethode durch weitgehende Zuverlässigkeit und Selektivität ausgezeichnet ist, wenn auch natürlich nicht erwartet werden kann, daß sie in jedem Falle zum Ziele führt oder andere Kennzeichen überflüssig macht. An solchen stehen, wie ein Vergleich der zwei Auflagen zeigt, je länger je mehr zur Verfügung, wobei die eingehende und vorsichtige Beschreibung der Anisotropieeffekte ganz besonders willkommen

1) Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß in das Druckfehlerverzeichnis, in welchem der Reflexionswert von Bleiglanz im grünen Licht von 33,5 % auf 43,5 % korrigiert wird, ein weiterer Fehler sich eingeschlichen hat. Die diesbezügliche Tabelle steht auf S. 243, nicht auf S. 247.

sein wird. Auf Ätzung und mikrochemische Reaktionen scheinen die Autoren weniger Wert zu legen als die Amerikaner. Es ist auffallend, daß in den Bestimmungstabellen, die vieles Wesentliche des Buches übersichtlich resumieren, die nun zur Verfügung stehenden Zahlenwerte nicht enthalten sind. Wenn auch zuzugeben ist, daß die Anordnung nach Härtestufen eine an und für sich vorzügliche ist und zu einer Gliederung führt, die mit Hilfe der Lichtlinienmethode diagnostisch recht subtil verwertet werden kann, so gibt die Einteilung nach Reflexionswerten (unter Beibehaltung der gegebenen qualitativen Vierteilung für die Obergruppen) doch wohl die raschere Übersicht einerseits und (je nach Bedarf und Vorhandensein des Photometers) die genauere Unterteilung andererseits.

Wenn von einem Buche, das bereits so viel Wertvolles enthält, noch mehr verlangt werden darf, so wären vielleicht folgende zwei Punkte zu erwähnen. Einerseits die etwas eingehendere Berücksichtigung der Silikate der Kontaktbildungen und Gangarten. Schon die prachtvolle Augitaufnahme (S. 625) zeigt, welch auffallende Erscheinungen auf diesem Gebiete anzutreffen sind, die, da sie oft in engster Beziehung zum Erz stehen (vgl. Sericit im Tsumebz Fig. 134 der alten Auflage) nicht weniger zur Sache gehören als die opaken Substanzen selber. Zum zweiten wären etwas präzisere Angaben über beobachtete Mineralassoziationen äußerst wertvoll. In den Abschnitten über »Besondere Gefügearten« steht zwar manches (gelegentlich mehr als in den teilweise theoretisch-allgemein gehaltenen Abschnitten über »Paragenesis«), doch wären an Stelle der dem Mikroskopiker recht wenig sagenden, z. T. sehr ausgedehnten Listen der untersuchten Fundpunkte einige spezifische Angaben über ausgewählte Vorkommen willkommen. Die volle Berücksichtigung des »Schrifttums« macht das Buch zur unentbehrlichen Grundlage für weitere Spezialstudien.

Robert L. Parker.

The Crystal Structure of Löllingite, $FeAs_2$.

By

M. J. Buerger in Cambridge, U.S.A.

(With 4 figures.)

Abstract.

The results of an X-ray investigation of the crystal structure of löllingite, using the rotation and oscillation methods, are given. The löllingite used was the original, analyzed and well described material from Franklin, New Jersey, in which only 4 per cent of the arsenic atoms are proxied for by excess iron. The unique determination leads to the following description of the structure.

Unit cell: $a = 2.85 \text{ \AA}$,
 $b = 5.25 \text{ \AA}$,
 $c = 5.92 \text{ \AA}$.

Space group: V_h^{12} .

Iron atoms (on symmetry centers) at: $[\overline{000}]$ and $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$.

Arsenic atoms, with limited iron proxies (on reflection planes) at:

$[0u_bv_c]$, $[0\bar{u}_b\bar{v}_c]$, $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u_b, \frac{1}{2}+v_c]$ and $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u_b, \frac{1}{2}-v_c]$.

Where $u_b = .175 \pm .005$,

$v_c = .361 \pm .005$.

(Conventional löllingite orientation, origin at symmetry center.)

Löllingite has 6—3 coordination. In this structure the arsenic atom has a radius of 1.24 \AA . The iron atom radius is 1.12 \AA , which is precisely the same as that derived for iron from marcasite, FeS_2 . The structure appears to be composed of un-ionized arsenic and iron atoms, judging from the arsenic-iron spacing, 2.35 \AA .

Introduction.

DeJong¹⁾ has already published data derived from an X-ray investigation of löllingite from Saxony. His results are as follows.

Axial lengths of unit cell			Formula weights per unit cell	Density		Space Group
				Calculated	Literature (Dana)	
a 6.35	b 4.86	c 5.80	4	7.64	7.0—7.4	V_h^{11}

1) W. F. de Jong, Bepaling van de absolute aslengten van markasiet en daarmee isomorfe mineralen: *Physica* 6, 329—332. 1926.

The results given in the present investigation are completely different from de Jong's.

This is the second of a series of papers dealing with the crystal structures of the marcasite group of minerals. In the first paper¹⁾, a unique X-ray solution was offered for the crystal structure of the best known member of the group, marcasite, FeS_2 . The marcasite group may be tentatively defined as including all orthorhombic crystals utilizing a packing based on the marcasite packing. In the main these crystals have compositions indicated by combinations derived by taking one element of each column of the following scheme:

<i>Fe</i>		
<i>Co</i>		
<i>Ni</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
—	<i>Se</i>	<i>Se</i>
<i>Ru</i>	<i>Te</i>	<i>Te</i>
<i>Rh</i>	—	—
<i>Pd</i>	<i>As</i>	<i>As</i>
—	<i>Sb</i>	<i>Sb</i>
<i>Os</i>	<i>Bi</i>	<i>Bi</i>
<i>Ir</i>		
<i>Pt</i>		

The elements in the first column are the transition elements of Group VIII, while the elements in the other two columns are the well known sulfide and sulfosalt radicals. Crystals of any one of the 324 implied compositions (and possibly others containing manganese or copper), or their solid solutions, which have the orthorhombic marcasite packing, may be said to belong to the marcasite group, whereas those crystals which utilize the related isometric pyrite packing belong to the pyrite group. Among the ultimate objects of this series of investigations is the delimitation of these two groups in terms of the properties of its atoms. A preliminary survey of the relationships between these two groups, and their places among related structures will appear shortly.

Among the results to be achieved is an empirical knowledge of the effective radii of the above atoms in the marcasite structure type. It follows that these radii must not be assumed in a mere attempt to show that one or another compound gives reflection intensities in harmony with a marcasite type structure. To this end, each simple

1) M. J. Buerger, The Crystal Structure of Marcasite: Am. Min. **16**, 364—395. 1931.

member of the group is being investigated as a separate structure in which a unique solution is sought. In spite of the additional labor required, this procedure has proved well worth the while in results thus far.

The investigations of the more complicated crystals arsenopyrite, $FeAsS$, and gudmundite, $FeSbS$, are well under way and the results will be presented shortly.

Material.

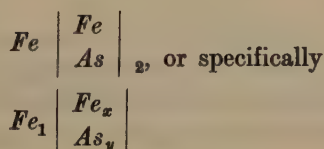
Through the courtesy of Mr. H. Berman, of Harvard University, the very excellent löllingite of Franklin, New Jersey, described by Bauer and Berman¹⁾, was made available to the writer. No specific gravity determination accompanied the original description. A determination was, therefore, made on as much of the material as was available, about 0.4 gram. This gave a value of 7.53. No great accuracy could be attained because of the small amount of material.

Bauer's analysis made on 0.4 gram of crystals of this material is given below:

	Ideal, Per cent	Franklin Löllingite	
		Per cent	Molecular Ratios
<i>As</i>	72.82	69.80	.933
<i>S</i>	—	0.21	.007
<i>Fe</i>	27.18	29.40	.530
	<u>100.00</u>	<u>99.41</u>	

The slight deficiency in the analysis is due to a slight amount of calcite.

Mr. F. A. Gonyer, of Harvard University, tested for cobalt and nickel, at the request of the writer, and reports them absent. The analysis thus corresponds to an empirical formula $FeAs_{1.78}$. Assuming that the iron in excess of that required by the ideal formula $FeAs_2$ proxies for arsenic in the structure of the crystal, the formula actually should be of the form:

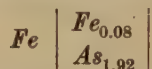


1) L. H. Bauer and H. Berman, Löllingite from Franklin, New Jersey: Am. Min. 12, 39—43. 1927.

where x and y are determined by the conditions

$$\begin{cases} \frac{1+x}{y} = \frac{1}{1.78} \\ x+y = 2. \end{cases}$$

The solution of these leads to the formula



In other words, 8 in 200, or only 4 per cent of the arsenic atoms are replaced by iron.

Solid solution of iron in löllingite is so common as to be the rule rather than the exception. Failure to recognize this state of affairs doubtless is the cause of considerable confusion in the interpretation of its crystallographic constants. Further confusion is brought about by the fact that one member of the marcasite group may overlay or coat a crystal of another member in parallel orientation, giving rise to a zoned or cored complex crystal. This condition can be made apparent by etching a polished surface.

The Franklin löllingite contains such a relatively slight amount of iron in solid solution that it is ideal for structural determinations. All of the X-ray investigations were carried out on a single, well-developed crystal about $\frac{1}{2}$ mm. long in the directions of the b and c axes and $\frac{1}{4}$ mm. in the a direction. This was very similar in development to the crystal originally described by Berman, except that the forms $\{012\}$ and $\{004\}$ were not developed. A goniometric investigation not only lead to an axial ratio identical with Berman's, but even showed that the signals were of the same quality, form by form, as those listed in the original article.

The unit cell.

The size of the unit cell was obtained from rotation photographs, the small crystal being completely bathed in (zirconia filtered) molybdenum K_α radiation. Rotations were made about the a , b , and c axes, and reflections recorded on flat $3\frac{1}{4}$ by $4\frac{1}{4}$ plates at a crystal-to-plate distance of about 6 cm. A second set of rotation photographs, used mainly for intensity comparisons, but also as a check on axial lengths, was made on film using a cylindrical camera of 5 cm. radius. With the aid of the Bernal¹⁾ charts, the identity periods were found by averaging

1) J. D. Bernal, On the Interpretation of X-ray, Single Crystal, Rotation Photographs: Pr. Roy. Soc. (A) **113**, 117—160. 1926.

the values of all reflections. The averaged values lead to a unit cell of dimensions:

$$\begin{aligned}a &= 2.86 \text{ \AA}, \\b &= 5.20 \text{ \AA}, \\c &= 5.92 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

These values give a ratio $a : c$ very close to that derived from goniometric measurement. The axial ratio, goniometrically derived, is 0.5438 : 1 : 1.130; the b dimension derived by X-ray means is therefore in error by about a per cent. The axial lengths corrected to the more accurate goniometric measurements are:

$$\begin{aligned}a &= 2.85 \text{ \AA}, \\b &= 5.25 \text{ \AA}, \\c &= 5.92 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

In view of the fact that de Jong¹⁾ had already published axial lengths:

$$\begin{aligned}a &= 6.35 \text{ \AA} = 2 \times 3.17 \text{ \AA}, \\b &= 4.86 \text{ \AA}, \\c &= 5.80 \text{ \AA},\end{aligned}$$

where a is approximately double that obtained in this investigation, special precautions were taken to be assured of the actual absence of odd value, weak intensity, layer lines. None were detected. It can be concluded that de Jong determined twice the length of the a axis (assuming his material was actually löllingite) as he also did in the case of marcasite²⁾.

The number of formula weights of $Fe \begin{vmatrix} Fe_{0.08} \\ As_{1.92} \end{vmatrix}$ associated with a unit cell may be calculated as:

$$\begin{aligned}z &= \frac{\text{Volume} \cdot \text{density}}{\text{Formula weight} \cdot 1.64 \cdot 10^{-24}} \\&= \frac{(2.85 \cdot 5.25 \cdot 5.92) \cdot 10^{-24} \cdot 7.53}{204.2 \cdot 1.64 \cdot 10^{-24}} = 1.99\end{aligned}$$

indicating 2 formula weights per unit cell.

The differences between the axial lengths derived by de Jong (with a halved) and the ones given here, are doubtless due to a difference in composition between the two experimental materials.

1) Op. cit.

2) M. J. Buerger, Op. cit., p. 367.

The space group.

The reflecting planes were indexed by the oscillation method, following Bernal¹⁾, using a 5 cm. cylindrical camera. Oscillations of 15° range were made, with a 2° overlap between range settings. Sets of oscillations were made about both *b* and *c* axes. The resulting catalog of planes indexed is given in Table I.

Table I.
Catalog of Planes Indexed.
(Dashes indicate assured absences.)

Pinacoids

$h00$	—	200	—	400	—	600			
$0k0$	—	020	—	—	—	060	—	080	—
$00l$	—	002	—	004	—	006	—	008	—
								0 · 0 · 10	—

Prisms and domes

$hk0$	110	—	310	—	510	—
	—	220	—	420	—	
	130	—	330	—	530	
	—	—	—	440	—	
	150	—	350	—	550	
	—	260	—	460	—	
	170	—	370	—	570	
	—	280	—			
	190	—	390			
	—		or 481			
	—	2 · 40 · 0	—			
	4 · 11 · 0					
$h0l$	101	—	301	—	501	—
	—	202	—	—	—	—
	103	—	303	—	503	—
	—	204	—	404	—	
	105	—	305	—	505	
	—	206	—	406	—	
	107	—	307	—	507?	
	—	208	—	408		
	—	—	—	—		
	—	—	—	—		
	1 · 0 · 11	—	3 · 0 · 11			
	—					

1) Op. cit.

Table I (continuation).

Prisms and domes

—	021	031	041	—	061	—	081	091	0 · 10 · 1
012	022	032	042	052	—	072	082		
013	023	033	043	053	063	073	—		0 · 11 · 3
									or 1 · 11 · 3
014	024	—	044	—	064	074	084		
015	025	—	045	055	065	—	—		
016	—	—	—	056	066	076			
—	—	037	—	—					
018	—	—	—	—					
019	029	—	049	—					
0 · 1 · 10	0 · 2 · 10	—	—						
0 · 1 · 11									
—									

Pyramids

1kl	111	121	—	141	151	—	171	181	191 ?	—
	112	122	132	142	152	162	172	182	192	1 · 10 · 2
	113	123	—	—	153	163	173	—	—	1 · 11 · 3 or 0 · 11 · 3
	—	124	134	144	154	—	—	—	194	
	115	—	—	—	155	165	175	—	—	
	116	126	—	146	156	—	—	186		
	—	127	—	147	—					
	118	128	138	148	158					
	119	—	—	—	159					
	—	1 · 2 · 10	1 · 3 · 10	—	1 · 5 · 10 ?					
1 · 1 · 11	—	—								
—	—	1 · 3 · 12								
2kl	211	221	231	241	—	—	—	281	291	2 · 10 · 1 or 1 · 11 · 1
	212	222	—	242	252	—	272	282	292	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	or 382
	213	223	233	243	253	—	273	—		
	214	224	—	244	—	264	—	284		
	215	225	—	245	255	—	—	—		
	216	—	—	—	256	266	276			
	—	—	237	—	—					
	218	—	—							
	—	229	—	249						
—	2 · 2 · 10									
2 · 1 · 11	2 · 2 · 11	2 · 3 · 11 ?								

Table I (continuation).

Pyramids

3kl	311	321	—	341	351	—	371	381	391	—
	312	322	332	342	—	—	372	382		3 · 10 · 2
	313	323	—	—	—	363	—	—		
	—	324	334	—	—	—	—		394	
	315	—	—	—	355	365	375			
	316	326	—	346	356	—				
	—	327	—	347	—					
	318	—	—	—	358					
	319	—	—							
	3 · 1 · 10 ? 3 · 2 · 10 ? 3 · 3 · 10									
4kl	—	421	431	441	452	—	—			
	412	422	—	442	453	—	472	482		
	413	423	433	443	—	—	473	—		
	—	424	—	444	455	464	—	—		
	415	425	—	445	456	—	—	—		
	416	—	—	—		466				
	—	—	437	—						
	—	—	—	—						
	—	429								
5kl	511	521	—	541	551	—	571			
	512	522	532	542	—	—				
	513	—	—	—	—	563				
	—	—	534	—	—					
	515	525	—		—					
	516	526	—	546	—					
	—	527	—							
6kl	611	621	631	641 ?						
	612	622 ?								
	613 ?									

Examination of the recorded reflections indicates that all classes of pyramid planes (hkl) are present regardless of the values of $h + k$, $h + l$, $k + l$, or $h + k + l$. Hence the space lattice can not be (001)-centered, (010)-centered, (100)-centered, face centered, or body-centered. It must, therefore, be the simple orthorhombic lattice, Γ_0 . This eliminates all orthorhombic space groups except:

$$C_{2v}^1 - C_{2v}^{10}, \quad V^1 - V^4, \quad V_h^1 - V_h^{16},$$

by reflections actually appearing.

Of the pinacoids, prisms, and domes, the reflections of the following classes of planes only are absent:

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| (a) $(hk0)$, where $h + k$ is odd, | |
| (b) $(h0l)$, where $h + l$ is odd, | |
| (c) $(h00)$, where h is odd | } special cases of (a) and (b). |
| (d) $(0k0)$, where k is odd | |
| (e) $(00l)$, where l is odd | |

Reflections of all other classes of planes are present. This eliminates all of the above space groups except:

$$C_{2v}^1, C_{2v}^7, C_{2v}^{10}, V^1, V^2, V^3, V^4, V_h^{12}, V_h^{13},$$

by reflections actually appearing.

No classes of planes (a) and (b) appeared, in spite of the fact that the apparatus would have recorded, if present and sufficiently intense:

at least 30 of the class $(hk0)$ where $h + k$ is odd,
including the special cases, and

at least 36 of the class $(h0l)$ where $h + k$ is odd,
including the special cases.

It may be reasonably concluded, therefore, that classes (a) and (b) represent absences due to space group requirements. This eliminates all but C_{2v}^{10} and V_h^{12} , both of which have the required absences. C_{2v}^{10} is hemimorphic, and since characteristics of this class do not appear on the Franklin löllingite, it may be concluded that the space group is V_h^{12} .

Transformation of conventional space group orientation to conventional löllingite orientation is accomplished by interchanging a and c axes and h and l indices. In what follows, conventional löllingite orientation will be adhered to.

Possible arrangements.

Since there are two formula weights of $FeAs_2$ per unit cell, two iron atoms and four arsenic atoms (or proxies) must be associated with each cell. In V_h^{12} , there are only 2-fold, 4-fold and 8-fold positions available, therefore, the iron and arsenic must be distributed as follows:

Irons in one of the four 2-fold positions, a , b , c , or d^1 .

Arsenics either	{	by twos in the remaining 2-fold
		positions, a , b , c , or d ,
	{	or by fours, in one of the three
		4-fold positions, e , f , or g .

1) Wyckoff's notation.

This results in 24 possible combinations. By appropriately shifting the origin of coordinates of each of the 24 possible structures, and, further, by allowing the parameters θ_a , θ_b , and θ_c to assume all values between 0 and 2π , it can be shown¹⁾ that all structural possibilities can be represented by the following six:

Symmetry determined	One Parameter	Two Parameter
a/bc	a/c	a/g
a/bd	a/f	
a/cd		

where a/bc , for example, indicates iron atoms in a , arsenic atoms in b plus c .

Intensity considerations.

Reflection intensities.

The structure factor can be shown to be²⁾

$$S = 2F_{\text{iron}} + 4F_{\text{arsenic}} \cos(h\theta_a) \cdot \cos(k\theta_b) \cdot \cos(l\theta_c) \quad \text{where } h+k+l \text{ is even,}$$

$$S = -4F_{\text{arsenic}} \cos(h\theta_a) \cdot \sin(k\theta_b) \cdot \sin(l\theta_c) \quad \text{where } h+k+l \text{ is odd.}$$

The intensity of the reflection of a plane is then given by³⁾

$$I = \frac{1}{K^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot S^2,$$

$$\text{or} \quad I = \frac{1}{K^2} \Theta S^2,$$

where K is a constant for a given setup of apparatus and crystal. For calculation this relation is more conveniently arranged in the form

$$K^2 I = \Theta S^2.$$

All intensity comparisons in this investigation were made on complete rotation photographs, where the rate of rotation can be assumed to

1) Given in somewhat greater detail in: M. J. Buerger, *The Crystal Structure of Marcasite*: American Mineralogist 16, 376—377. 1931.

2) M. J. Buerger, *Op. cit.*, p. 378—379. The equation at the bottom of p. 379 should read:

$$S = \sum s = \sum F P = F_{\text{iron}} \cdot P_{\text{iron}} + F_{\text{sulfur}} \cdot P_{\text{sulfur}}.$$

The coefficient 2 in the original is a typographical error.

3) W. Lawrence Bragg and J. West, A Technique for the X-Ray Examination of Crystal Structures with many Parameters: *Z. Krist.* 69, 125. 1928—1929.

average a very constant value. The constant K , as here used, takes into account the fact that in rotation photographs, as here used, a pair of pinacoid planes of the same form reflect to the same spot. For prism planes the relation:

$$2 K^2 I = 2 \Theta S^2$$

is correct. In the following intensity comparisons, the more convenient form

$$|\sqrt{j} K \sqrt{I}| = \sqrt{j} \sqrt{\Theta} S$$

has been used for calculation, where j is the number of pairs of planes in the form reflecting to the same spot. Leaving the values in the square root form does not affect their quantitative order for comparisons.

The values of F for iron and arsenic have been taken from a chart plotted from data given by James and Brindley¹). Since only 4 per cent of the arsenic is replaced by iron, the arsenic F curve has been used as it stands. A formal 4 per cent interpolation between the arsenic and iron curves would probably carry the calculations well beyond the accuracy of our knowledge of F .

The löllingite arrangement.

The iron atoms occupy symmetry fixed positions, a , and the arsenic atoms occupy positions of, at most, two undetermined parameters. It follows that the correct arrangement may be selected by a comparison of calculated and observed intensities of planes whose reflection intensities depend only on a single parameter. In general, these planes belong to the pinacoid forms. A comparison of calculated and observed pinacoid intensity orders is given in Table II. It is clear from the table that arrangement a/g is the only one which gives calculated orders not in conflict with the observed orders.

The löllingite arrangement therefore can be represented by the following coordinates (origin at a symmetry center, conventional löllingite orientation):

$$\begin{array}{l} \text{Iron atoms (on symmetry centers) at: } \left\{ \begin{array}{l} [000] \\ [\pi\pi\pi] \end{array} \right. \\ \text{Arsenic atoms (on reflection planes) at: } \left\{ \begin{array}{l} [0\theta_b\theta_c] \\ [0\bar{\theta}_b\bar{\theta}_c] \\ [\pi, \pi-\theta_b, \pi+\theta_c] \\ [\pi, \pi+\theta_b, \pi-\theta_c] \end{array} \right. \end{array}$$

It remains to determine θ_b and θ_c .

¹) R. W. James and G. W. Brindley, Some Numerical Values of the Atomic Scattering Factor: Z. Krist. 78, 470—476. 1934.

Table II.

Observed Pinacoid Intensity Orders Compared with Corresponding Intensities Calculated for Possible Löllingite Structures.

Plane	Calculated Intensities $ \sqrt{j} \ K \ \sqrt{l} $			Observed Intensities
	Arrangements a/bc a/bd a/cd	Arrangements a/c a/f	Arrangement a/g	
200	202	Variable	202	Very strong V
400	79	with	79	Strong V
600	45	a	45	Weak
020	383	383	Variable	Very weak V
040	184	184		Absent ^
060	111	111	with	Strong V
080	70	70	θ_b	Very, very weak V
0. 10. 0	51	51		Absent
002	418	418	Variable	Weak ^
004	211	211		Very strong V
006	129	129	with	Strong V
008	85	85	θ_c	Medium V
0. 0. 10	60	60		Absent
0. 0. 12	47	47		Absent

Determination of parameters.

A rough, but unique determination of parameters may be made based on the absence, or the very weak reflections, of planes of the type $h + k + l$ odd. For this type of plane the structure factor for the löllingite arrangement is:

$$S = -4 F_{\text{arsenic}} \cdot \sin(k\theta_b) \cdot \sin(l\theta_c).$$

If either, or both ($k\theta_b$) or ($l\theta_c$) becomes zero, the structure factor, S , vanishes and the intensity of reflection is zero. If either or both ($k\theta_b$) or ($l\theta_c$) approaches zero, or is very small, S is very small and the intensity of reflection is weak.

A catalog of planes having $h + k + l$ odd is given in Table III. It is evident that the ($h3l$) class is missing, except for 032, where reflection is very weak¹), in spite of the fact that the reflections of 27 other planes would have been recorded, if present and sufficiently intense. The above expression for S , then, evidently nearly vanishes for $k = 3$ because $\sin(3\theta_b) \cong 0$. This occurs for

$$3\theta_b = 0^\circ \quad 180^\circ \quad 360^\circ \quad 540^\circ \quad 720^\circ \quad 900^\circ \quad 1080^\circ$$

$$\theta_b = 0^\circ \quad 60^\circ \quad 120^\circ \quad 180^\circ \quad 240^\circ \quad 300^\circ \quad 360^\circ.$$

Table III also indicates that ($h6l$), $h + k + l$ odd, is missing, except for 061, 063, 065, and 162, whose reflections are very weak¹), al-

Table III.

Catalog of planes having $h + k + l$ odd, for determination of parameters. (Dashes indicate assured absences.)

		$h3l$		$h6l$		
	021		041	061	081	$0 \cdot 40 \cdot 1$
	012	032	052		—	
	023		043	063	—	
	014	—	—		074	
	025		045	065	—	
	016	—	056		076	
0k7	—	—	—	—	—	—
	018	—	—			
	029		049			
$0 \cdot 4 \cdot 10$	—	—	—	—	—	—
	111	—	151		171	191?
	122		142	162	182	$1 \cdot 40 \cdot 2$
	113	—	153		173	— $1 \cdot 41 \cdot 3?$
	124		144	—	—	
	115	—	155		175	—
	126		146	—	186	
1k7	—	—	—	—	—	—

1) The reflections of these planes would have been completely unrecorded except for their rather extreme "geometrical correction factors" when recorded from b - and c -axis rotations; see E. G. Cox and W. F. B. Shaw, Correction factors in the Photographic Measurement of X-Ray Intensities in Crystal Analysis. Pr. Roy. Soc. (A) 127, 72. 1930.

Table III (continuation).

		<i>h</i> 3 <i>l</i>		<i>h</i> 6 <i>l</i>	
	128	—	148		
	119	—	159		
	1·2·40	—			
	1·1·11	—			
	—	—			
	221	—	241	—	281 2·40·1?
	212	—	252	—	272 292?
	223	—	243	—	—
	214	—	—	—	—
	225	—	245	—	—
	216	—	256	—	276
2 <i>k</i> 7	—	—	—		
	218	—			
	229	—	249		
	—	—			
	2·2·11?	—			
	311	—	351	—	371
	322	—	342	—	—
	313	—	—	—	391
	324	—	—	—	382 3·40·2
	315	—	355	—	375
	326	—	346	—	—
3 <i>k</i> 7	—	—	—		
	—	—	—		
	319	—			
	3·2·40?	—			
	421	—	441	—	
	412	—	452	—	472
	423	—	443	—	—
	—	—	—	—	—
	425	—	445	—	—
	416	—	456	—	—
4 <i>k</i> 7	—	—	—		
	—	—	—		
	429	—			
	511	—	551	—	571
	522	—	542	—	—
	513	—	—	—	—
	—	—	—	—	—
	515	—	—	—	—
	526	—	546	—	—
5 <i>k</i> 7	—	—	—		
	621	—			
	612	—			

though reflections at least 12 more planes would have been recorded, if present and sufficiently intense. Evidently $\sin(6\theta_b) \cong 0$. This occurs for:

$$\begin{array}{cccccccc} 6\theta_b = & 0^\circ & 180^\circ & 360^\circ & 540^\circ & 720^\circ & 900^\circ & 1080^\circ \dots \\ \theta_b = & 0^\circ & 30^\circ & 60^\circ & 90^\circ & 120^\circ & 150^\circ & 180^\circ \dots \end{array}$$

A similar systematic disappearance of ($h9l$) is also probable but the number of assured absences is not sufficient to make this indication reliable. The possible values of θ_b are then as follows:

Very weak classes, $h+k+l$ odd	Possible values of θ_b						$\leftarrow \rightarrow$ Centrosymmetrical values						
	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$h3l$	0		60		120		180		240		300		360
$h6l$	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360

Values centrosymmetrically placed with respect to 180° simply indicate centrosymmetrical atoms. The solutions 0° and 180° are particular positions which would have given a normal decline in observed intensity of various orders of ($0k0$), Table II, which is not the case. This leaves positions near 60° and 120° as possible solutions of θ_b . The choice between the two is given by the fact that 110 is one of the strongest reflections. This zeros at $\theta_b = 112^\circ$ and is weak in the region of 120° , but is strong near $\theta_b = 60^\circ$. Accordingly $\theta_b \cong 60^\circ$.

In a similar manner, it will be noted from Table III that ($hk7$) is absent for $h+k+l$ odd, in spite of the fact that 14 reflections would have been recorded if present and sufficiently intense. Hence $\sin(7\theta_c) = 0$! This gives

$$\begin{array}{cccccccc} 7\theta_c = & 0^\circ & 180^\circ & 360^\circ & 540^\circ & 720^\circ & 900^\circ & 1080^\circ & 1260^\circ \dots \\ \theta_c = & 0^\circ & 25.7^\circ & 51.4^\circ & 77.1^\circ & 102.8^\circ & 128.5^\circ & 157.3^\circ & 180^\circ \dots \end{array}$$

The general region of the solution is indicated by the intensity 101, weak. 101 zeros at $\theta_c = 114^\circ$, eliminating all except $\theta_c = 102.8^\circ$ and $\theta_c = 128.5^\circ$. The former is eliminated by the intensity 006, medium. This reflection zeros at $\theta_c = 101.5^\circ$ but is considerable at $\theta_c = 128.5^\circ$.

This rough solution gives:

$$\begin{array}{l} \theta_b \cong 60^\circ \\ \theta_c \cong 128.5^\circ \end{array}$$

In addition, a detailed study of the comparative intensities of all representative planes ($h00$), ($0k0$), ($00l$), ($hk0$), and ($h0l$) has been carried out, as partially indicated on figures 1 and 2. Formal eliminations

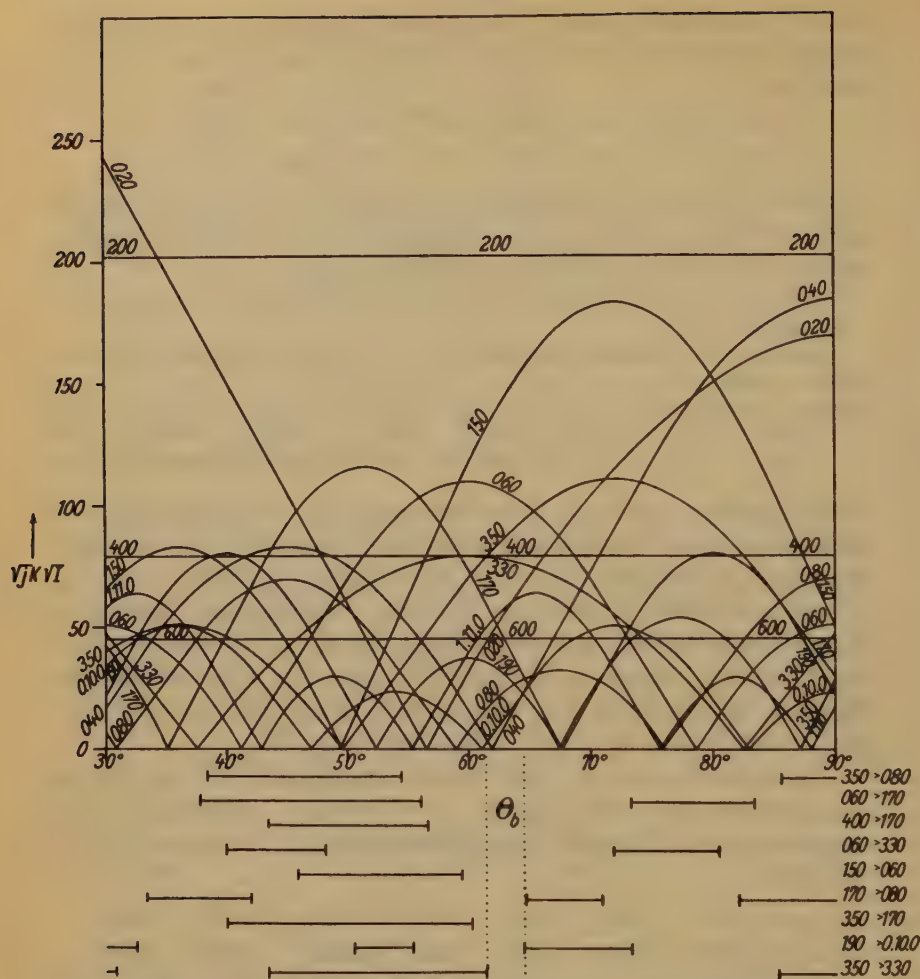
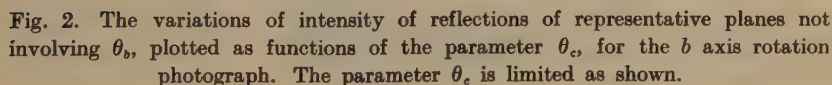


Fig. 1. The variations of intensity of reflections of representative planes not involving θ_c , plotted as functions of the parameter θ_0 , for the c axis rotation photograph. The parameter θ_0 is limited as shown. The small uneliminated region at 33° is eliminated by other non-critical and unplotted intensity inequalities, for example: $400 > 020$.

of impossible parameter values have been carried out, in all cases making comparisons for planes having comparable values of the sine of the glancing angle, $\sin \theta$. In this way, errors due to lack of knowledge of the precise character of the F curves for iron and arsenic have been eliminated. Furthermore, no comparisons have been made for reflections having


$$\theta_b = 63^\circ, \text{ or } u_b = .175 \pm .005; y_b = u_b b = .919 \text{ \AA},$$

$$\theta_c = 130^\circ, \text{ or } v_c = .361 \pm .005; z_c = v_c c = 2.14 \text{ \AA}.$$

The limits of error are conservatively estimated; the parameters are probably more accurately located than these indicate.

As an indication of the correctness of fixing the parameters, Tables IV and V present comparisons of observed and calculated intensity orders for the parameters given. The check is very satisfactory, taking into account the following facts: Reflections corresponding to the very

Table IV.

Comparison of observed and calculated intensity orders for $(h k 0)$.

(Arrows indicate observed positions of calculated intensities out of order.)

$ \sqrt{j} K \sqrt{l} $	Plane	Observed Order	
311.6	110	}	110 \geq 200 Very strong
202	200		
144.6	150		
132.8	130	}	150, 060, 310 Strong
118	260		
105.8	060		
102.5	310		
86.8	350	}	130, 260, 350, 400 Strong
79	400		
76.9	330	}	330, 460 Medium
71.3	460		
58.8	1 · 11 · 0	}	550, 510, 600 Medium
55.6	020		
53.3	550		
47.7	510		
45	600		
44.2	170	}	020, 170, 220, 530, 370, 190, 280, 390, 1 · 11 · 0, 570, 080, 2 · 10 · 0, 420 Very weak
37.3	220		
34.2	530		
32.0	370		
31.1	190		
27.6	280	}	0 · 10 · 0, 040, 240, 440 Absent
26.3	390		
23.3	570		
22.5	080		
17.85	2 · 10 · 0		
17.05	420	}	0 · 10 · 0, 040, 240, 440 Absent
13.5	0 · 10 · 0		
9.3	040		
8.5	240		
4.0	440		

Table V.

Comparison of observed and calculated intensity orders for $(h0l)$.

(Arrows indicate observed positions of calculated intensities out of order.)

$ \sqrt{j}K\sqrt{l} $	Plane	Observed Order	
298.0	103	} 103, 200 V	Very strong
202	200		
150.2	(107 + 206)	303	Very strong
		V	
135.4	303	400	Strong
132.5	(305 + 008)	V	
109.0	105	} (305 + 008), 105, 004	Strong
97.5	101		
94.5	(408 + 505)	V	
89.8	(503 + 2 · 0 · 10)		
86.0	004	} (107 + 206), (503 + 2 · 0 · 10), Medium	
82.1	006		
81.8	208	} (408 + 505), 006, 208, 204,	
79.4	400		
79.0	204	1 · 0 · 11	V
71.8	1 · 0 · 11		
64.2	002	} 3 · 0 · 11, 406, 600	Weak
62.6	3 · 0 · 11		
51.5	406	V	
45.4	600		
42.0	307	} 002, 101, 307, 404,	Very weak
39.5	404		
37.6	202	} 202, 505, 301, 507	
36.1	505		
33.1	301	V	
29.0	507		
25.4	109	} 109, 2 · 0 · 10, 309,	Absent
21.8	2 · 0 · 10		
19.9	309	} 0 · 0 · 10, 501, 402, 602,	
17.6	0 · 0 · 10		
16.2	501	0 · 0 · 12	
15.4	402		
8.9	602	} 0 · 0 · 12	
4.8	0 · 0 · 12		

greatest values of $\sin \theta$, e.g. 020, 101, 130 are out of order; this indicates, in part, lack of knowledge of the F curves for iron and arsenic in löllingite at small glancing angles, in part it is due to focusing by a non-

cylindrical crystal. Unresolved pairs of planes give less intense observed reflections than the sum of their individual calculated intensities. This is simply due to the fact that the spots on the photograph overlap, not actually coincide; therefore the blackening of the portions of the spots of maximum intensity is not strictly additive. The habit of the crystal—flattened parallel to 100—has given rise to an unequal semifocusing effect. Thus the pair $1 \cdot 11 \cdot 0$ and 020 have not been focused to the extent experienced by 510 and 600. The observed intensities of these pairs therefore appear reversed. The observed intensities of 400, 004 and 002 are similarly changed. Recalling that the crystal was not a circular cylinder co-axial with the rotation axes, the intensity check is remarkably good.

The löllingite structure.

Löllingite has the marcasite structure, which has been discussed in some detail elsewhere¹). Fig. 3 shows a view of the structure, while Fig. 4 outlines the unit of the löllingite motif. This is a pair of parallel

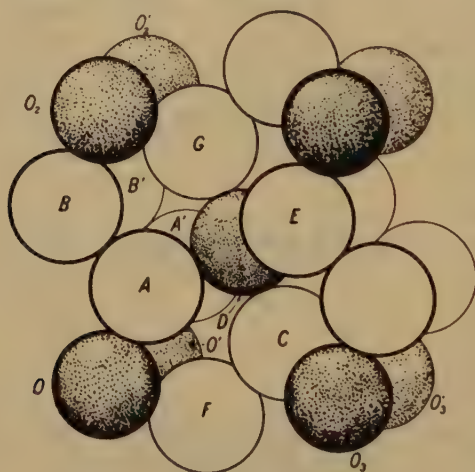


Fig. 3. Unit cell of löllingite, with six additional arsenic atoms from neighboring cells at right, left, top, and bottom, included to show packing. Iron atoms shaded, arsenic atoms unshaded, both to scale. The cell is outlined by the eight corner iron atoms. Origin at back, left, lower, iron atom center. Clinographic projection, conventional eyepoint.

1) M. J. Buerger, *Op. cit.*, pp. 387—393.

Iron—iron distances:

$$OO' = a \dots \dots \dots = 2.85 \text{ \AA},$$

$$OD = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2} = 4.21 \text{ \AA},$$

$$OO_3 = b \dots \dots \dots = 5.25 \text{ \AA},$$

$$OO_2 = c \dots \dots \dots = 5.92 \text{ \AA},$$

$$OO_3' = \sqrt{a^2 + b^2} \dots \dots \dots = 5.97 \text{ \AA},$$

$$OO_2' = \sqrt{a^2 + c^2} \dots \dots \dots = 6.57 \text{ \AA}.$$

Iron—arsenic distances:

$$AO = \sqrt{y_b^2 + z_c^2} \dots \dots \dots = 2.33 \text{ \AA},$$

$$AD = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{b}{2} - y_b\right)^2 + \left(\frac{c}{2} - z_c\right)^2} = 2.37 \text{ \AA}.$$

Angle between plane of iron triad and arsenic pair:

$$\omega = \tan^{-1}\left(\frac{b}{c}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{y_b}{\frac{c}{2} - z_c}\right) = 89.9^\circ.$$

Angle at most acute apex of iron triad:

$$\varepsilon = 2 \tan^{-1} \frac{\frac{a}{2}}{\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2}} = 37.4^\circ.$$

The löllingite motif has the iron triad at an ideal right angles to the arsenic pair, a condition also closely approached in marcasite. Also, as in marcasite, the iron triad is not an equilateral triangle, but an isosceles one. In löllingite this isosceles triangle is very acute, the most acute apex angle being only 37.4° , compared with about $51\frac{1}{2}^\circ$ in marcasite. The substitution of an isosceles triangle in marcasite and löllingite in place of the corresponding equilateral triangle of pyrite is connected with the orthorhombic environment in the former, compared with the isometrically distributed field in the latter.

Atomic sizes and chemical nature.

From the arsenic-arsenic separation, 2.465 \AA , it follows that the effective arsenic radius is 1.23 \AA . The arsenic-iron spacings are cal-

culated as 2.33 Å and 2.37 Å, average 2.35 Å. Subtracting the arsenic radius

$$2.35 - 1.23 = 1.12 \text{ Å}$$

gives the iron atom radius, 1.12 Å, which is precisely the same value as found in marcasite¹⁾.

The arsenic-iron spacing, 2.35, is very close to that obtained by adding the radii of metallic iron and metallic arsenic, namely, As° , 1.20 Å + Fe° , 1.24 Å = 2.44 Å (Wyckoff) and As° , 1.16 Å + Fe° , 1.26 Å = 2.42 Å (Goldschmidt). The conclusion is that both arsenic and iron in löllingite are in essentially the atomic state. No figures have been recorded for negative arsenic ions.

The writer is indebted to Mr. Berman, of Harvard University, for a gift of several crystals of the original Franklin löllingite, and for providing facilities for the density determination. Professor Palache, of the same place, was kind enough to permit me to use the rotating crystal device, while Dr. B. E. Warren, of the Physics Department, Massachusetts Institute of Technology, allowed me to use the X-ray apparatus of the Department of Physics.

Mineralogical Laboratories, Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, Massachusetts, U. S. A.

Received December 21st, 1931.

1) M. J. Buerger. op. cit., p. 393.

The Crystal Structure of Chalcopyrite CuFeS_2 .

By

Linus Pauling and L. O. Brockway in Pasadena.

(With 3 figures.)

An investigation of the crystal structure of chalcopyrite was made in this Laboratory in 1917 by Burdick and Ellis¹), who measured the angles and intensities of reflection in successive orders of the palladium K -doublet from seven different faces ground on a sphenoidal crystal. Their observations were completely explained by an atomic arrangement based on a pseudo-cubic unit of structure, with $a_0 = 5.24 \text{ \AA}$ and $c_0 = 5.15 \text{ \AA}$ (calculated from their reported angles of reflection by using the wavelength 0.5857 \AA for $Pd K_\alpha$). No odd-order reflections were observed except from planes with all indices odd, showing that the structure must approximate a face-centered arrangement. Burdick and Ellis suggested a structure closely similar to that of sphalerite, the atomic positions being

$$\begin{aligned} 2 \text{ Cu at } 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \\ 2 \text{ Fe at } \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 4 \text{ S at } \frac{1}{4} \frac{1}{4} u, \frac{3}{4} \frac{3}{4} u, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \bar{u}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \bar{u}, \text{ with } u = \frac{1}{4}. \end{aligned}$$

This structure is described on pages 280—281 of the *Strukturbericht* of Ewald and Hermann.

Burdick and Ellis had assumed u to be $\frac{1}{4}$ without discussion. A later study²) of data obtained from Laue photographs was said to lead to a value of 0.21. In neither of these investigations were any reflections reported except those corresponding to a face-centered arrangement, so that the assumed structure could hardly be considered to be very well substantiated by experiment, inasmuch as any structure derived from that of sphalerite by replacing half the zinc atoms by copper and the other half by iron would account for the data equally well.

Because of our interest in interatomic distances, we began the study of chalcopyrite with the idea of evaluating the parameter accurately.

1) C. L. Burdick and J. H. Ellis, *J. Am. chem. Soc.* **39**, 2518. 1917.

2) R. Gross and N. Gross, *N. Jb. Min.* **48**, 113. 1923.

Using crystals from Joplin, Missouri, we prepared oscillation photographs and Laue photographs. On analyzing the Laue photographs, we found that the previously accepted structure is not correct. The true unit is twice as large as the pseudo-cubic unit described above, and the distribution of copper and iron atoms is completely different.

Unit of Structure and Space-group Symmetry.

A Laue photograph taken with the incident beam parallel to the c -axis of a thin crystal slip showed a four-fold axis and four symmetry planes; this together with the sphenoidal development of the crystals determines the point-group symmetry to be that of D_{2d} . The conventional arrangement of axes for this point-group places the a and b axes 45° from the vertical symmetry planes. Adopting this convention, data from oscillation photographs (45° oscillation of the crystal) of molybdenum radiation reflected from (004) and (444) of chalcopyrite led to a unit with $a_0 = 5.24 \text{ \AA}$ and $c_0 = 5.15 \text{ \AA}$, as found by Burdick and Ellis. On assigning indices to the spots on the Laue photographs with the aid of a gnomonic projection, and calculating values of $n\lambda$ on the basis of this unit, it was found that most of the reflections, but not all, gave $n\lambda$ values greater than 0.24 \AA , the short wave-length limit of x-rays in the incident radiation. On Laue Photograph No. 4, with the incident beam 5° from the c -axis, the forms {864} and {824} gave distinct reflections at $n\lambda$ values of 0.17 to 0.18 \AA , while the forms {424} and {604} provided similar evidence by reflecting strongly at $n\lambda = 0.25$ to 0.30 \AA and very weakly or not at all at $n\lambda = 0.40 \text{ \AA}$. Similar reflections with low $n\lambda$ values were observed on other Laue photographs; for example, Photograph No. 7, with the incident beam normal to a developed (444) face, showed definite reflections from the forms {864} and {645} at $n\lambda = 0.16$ to 0.18 \AA . *These reflections eliminate the unit with $a_0 = 5.24 \text{ \AA}$ and $c_0 = 5.15 \text{ \AA}$, and all units with this value of c_0 . They are accounted for, however, by the unit obtained by doubling c_0 . This unit, with*

$$\begin{aligned} a_0 &= 5.24 \text{ \AA} \\ c_0 &= 10.30 \text{ \AA} \end{aligned}$$

accounts for all the data obtained from the five Laue photographs analyzed, and may be accepted as the true unit in the absence of any evidence requiring a still larger one. All indices used in the remainder of this paper are referred to this unit.

The unit contains 4 $CuFeS_2$, corresponding to a calculated density of 4.28, in good agreement with the observed value of 4.1–4.3.

On assigning indices and calculating $n\lambda$ values on the basis of this unit, it was found that forms such as $\{431\}$ give first-order reflections, eliminating the face-centered and end-centered lattices. No such reflections from forms with $h + k + l$ odd were observed, however; accordingly the lattice was assumed to be the body-centered lattice $I'_i(b)$. The only two space groups based on this lattice and isomorphous with the point-group D_{2d} are $D_{2d}^{11} - I\bar{4}2m$ and $D_{2d}^{12} - I\bar{4}2d$. Of these D_{2d}^{12} does not permit any reflections from forms $\{hkl\}$ with $\frac{1}{2}(2h+l)$ odd, whereas D_{2d}^{11} permits such reflections. No such reflections were observed, though several planes of this type were in positions favorable to reflection. Accordingly we have assumed the space group to be

$$D_{2d}^{12} - I\bar{4}2d.$$

We recognize that on account of the low intensity of all reflections except those corresponding to a face-centered pseudo-cubic arrangement the evidence for this space group is not overwhelming. We have found, however, that a structure based on this space group can be derived which accounts satisfactorily for all the x-ray data obtained, and so we believe this space group to be correct.

The Atomic Arrangement.

Reference to Wyckoff's tabulation of the results of the theory of space groups shows the following sets of equivalent positions to be available.

$$\begin{aligned} 4a: & 000, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{3}{4}; \\ 4b: & 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{3}{4}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{4}; \\ 8c: & 00u, 00\bar{u}, \frac{1}{2}0\frac{1}{4} - u, \frac{1}{2}0\frac{1}{4} + u, \\ & \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} - u, 0\frac{1}{2}\frac{3}{4} - u, 0\frac{1}{2}\frac{3}{4} + u; \\ 8d: & \frac{1}{4}u\frac{7}{8}, u\frac{3}{4}\frac{7}{8}, \frac{3}{4}\bar{u}\frac{1}{8}, \bar{u}\frac{1}{4}\frac{7}{8}, \\ & \frac{3}{4}\frac{1}{2} + u\frac{5}{8}, \frac{1}{2} + u\frac{1}{4}\frac{3}{8}, \frac{1}{4}\frac{1}{2} - u\frac{5}{8}, \frac{1}{2} - u\frac{3}{4}\frac{3}{8}. \end{aligned}$$

The observed greater intensity of reflection of (400) over (200) eliminates the structure with 8S in 8c and 4Fe and 4Cu in 4a and 4b, leaving as the only possibility that with 4Cu in 4a, 4Fe in 4b, and 8S in 8d. The sulfur parameter u is easily seen to be required to lie in the neighborhood of $\frac{1}{4}$ by the observed intensities.

An oscillation photograph was taken from the ground face (112), using molybdenum radiation filtered through zirconia. The crystal was oscillated through 45° . The slits used were so wide that the incident divergent beam was permitted reflection from all parts of the face. Under

these conditions the theoretical expression for the integrated intensity of reflection from $(n \cdot n \cdot 2n)$ is

$$I_{n \cdot n \cdot 2n} = \text{Constant} \cdot n \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} |4(f_{0\text{Cu}} + f_{0\text{Fe}}) + (-i)^n \cdot 8f_{0\text{S}} \sin 2\pi n u|^2 e^{-0.075 n^2}. \quad (1)$$

Here the factor n results from the experimental conditions, under which the effective intensity of radiation impinging on the reflecting face increases linearly with the order of reflection. The temperature factor is calculated from the Waller expression¹⁾ with the use of an estimated characteristic temperature of 540° . In fig. 1 calculated values of I for

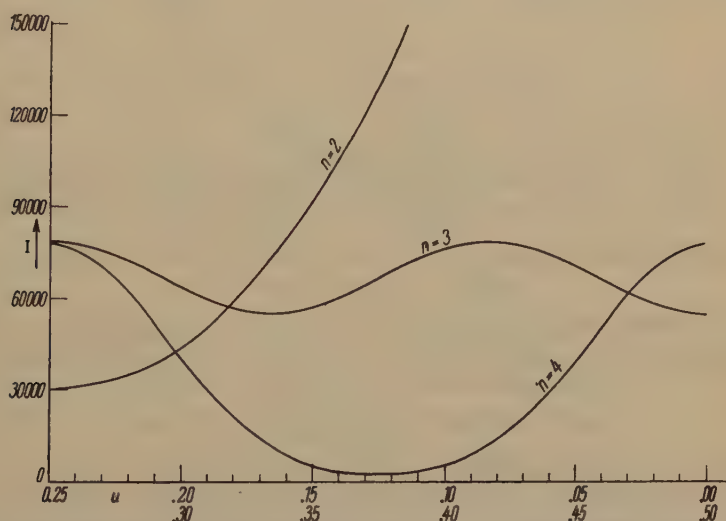


Fig. 1. Calculated intensities of reflections $\{n \cdot n \cdot 2n\}$ as functions of u . The curve for $n = 1$ lies above the top of the figure for all values of u .

four orders are given, obtained by introducing Pauling and Sherman's²⁾ f_0 -values in Equation (1). The observed intensities $n = 1$, very strong; $n = 2$, weak; $n = 3$, medium weak; $n = 4$, weak, require u to lie in the region between 0.204 and 0.296. The parameter can be further limited with the aid of data from Laue photographs. The estimated intensities of some Laue spots with λ -values between 0.36 and 0.40 Å

1) See R. W. James and G. W. Brindley, Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 159. 1928.

2) Linus Pauling and J. Sherman, Z. Krist. **81**, 1. 1932.

are the following: {411}, 0.02; {325}, 0.05; {422}, 0.00; {501}, 0.00; {431}, 0.05; {5·5·14}, 0.15; in order of decreasing interplanar distance.

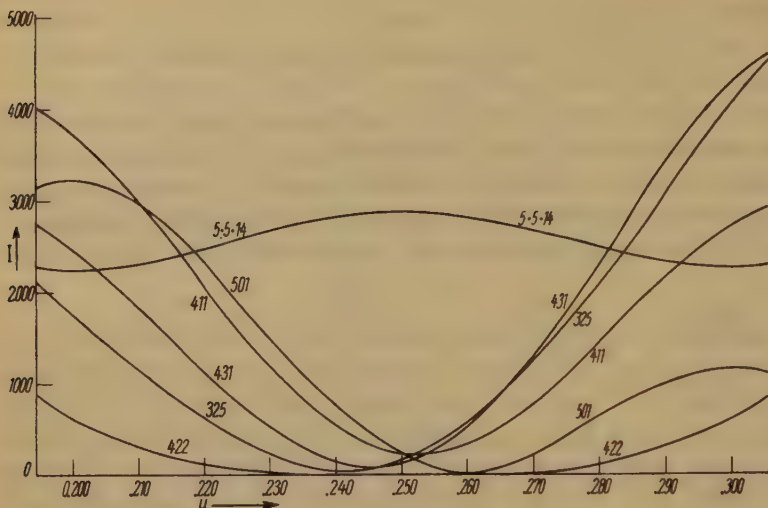


Fig. 2. Calculated intensities of reflection for various forms as functions of u .

In fig. 2 there are given intensities of reflection for these forms, calculated from the equation

$$I_{hkl} = \text{Constant} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \cdot f_{0hkl}^2 e^{-\frac{0.122}{d_{hkl}^2}} \quad (2)$$

with

$$f_{0hkl} = \sum_j f_{0j} e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)}$$

(The polarization and Lorentz factor given here do not correspond exactly to the Laue technique, but it is probable that the error introduced is not great.) It is seen from this figure that the comparisons {5·5·14} > {431} and {431} > {411} limit u to the region between 0.254 and 0.282. We accordingly chose as the value of the parameter

$$u = 0.27 \pm 0.01.$$

Description of the Structure.

The structure found, shown in fig. 3, is closely related to that of sphalerite, ZnS . Each sulfur atom is closely surrounded by four metal atoms, two copper and two iron, located at the corners of a nearly regular tetrahedron, and each metal atom is similarly surrounded by four sulfur

atoms. The copper-sulfur distance of $2.32 \pm 0.03 \text{ \AA}$ is somewhat greater than the iron-sulfur distance, $2.20 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

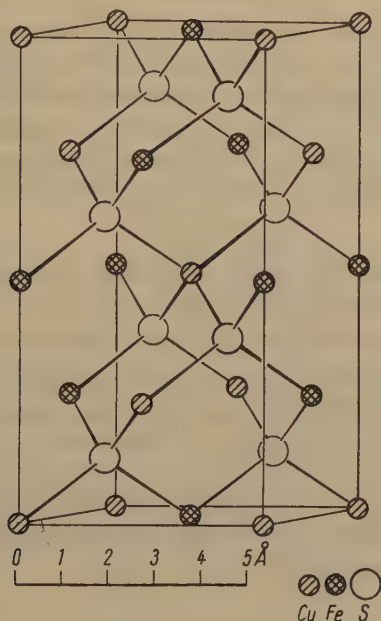


Fig. 3. The arrangement of atoms in the unit of structure of chalcopyrite. The sulfur atoms are drawn in the positions for $u = 0.25$.

The bonds in this crystal probably approach the shared-electron-pair type, as in other sulfides of transition metals. The question might be asked as to what the valences of the metal atoms are; that is, whether the formula of chalcopyrite should be written $Cu^I Fe^{III} S_2$ or $Cu^{II} Fe^{II} S_2$. Some evidence is provided by a comparison of the observed interatomic distances and the radii of the elements. The tetrahedral electron-pair-bond radii effective in other crystals are¹⁾: S , 1.04 \AA ; Cu^I , 1.35 \AA ; Fe^{II} , 1.49 \AA ; Fe^{III} , 1.43 \AA , with no value available for Cu^{II} , which, however, would be expected to be somewhat smaller than Cu^I . The radius sums $Cu^I - S = 2.39 \text{ \AA}$ and $Fe^{III} - S = 2.47 \text{ \AA}$ are seen not to be in good agreement with observation, so that the formula $Cu^I Fe^{III} S_2$ probably is not correct. It is probable that in chalcopyrite the atoms do not have fixed valences, but instead fluctuate between the two states $Cu^I Fe^{III} S_2$

1) Linus Pauling and M. L. Huggins, *Z. Krist.*, to be published.

and $Cu^{II}Fe^{II}S_2$. The interatomic distances are compatible with such a structure.

Summary.

Investigation of the tetragonal crystal chalcopyrite with the use of oscillation and Laue photographs has shown that the previously accepted structure is incorrect, and has resulted in the determination of a new structure. The unit of structure, containing $4CuFeS_2$, has $a_0 = 5.24 \text{ \AA}$ and $c_0 = 10.30 \text{ \AA}$. The atomic arrangement, isomorphous with the space group $D_{2d}^{12} - I\bar{4}2d$, has

$$\begin{array}{ll} 4 \text{ Cu in } & 000, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{3}{4}; \\ 4 \text{ Fe in } & 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{3}{4}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{4}; \\ 8 \text{ S in } & \frac{1}{4}u\frac{7}{8}, u\frac{3}{4}\frac{7}{8}, \frac{3}{4}\bar{u}\frac{7}{8}, \bar{u}\frac{1}{4}\frac{7}{8}, \\ & \frac{3}{4}\frac{1}{2} + u\frac{5}{8}, \frac{1}{2} + u\frac{1}{4}\frac{3}{8}, \frac{1}{4}\frac{1}{2} - u\frac{5}{8}, \frac{1}{2} - u\frac{3}{4}\frac{3}{8}, \end{array}$$

with $u = 0.27 \pm 0.01$. The structure is a tetrahedral one, resembling that of sphalerite. Smallest interatomic distances are $Cu-S = 2.32 \pm 0.03 \text{ \AA}$, $Fe-S = 2.20 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

December 26, 1931. Contribution No. 310 from the Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology.

Received January 23rd, 1932.

The Structure of Azurite.

By

Henri Brasseur, Liège-Manchester-Pasadena.

(With 2 figures.)

1. Azurite is a basic carbonate of copper and crystallises in the holohedral class of the monoclinic system. The formula $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ corresponds with certitude to its chemical composition.

So far as we are aware, no paper has been published yet concerning the structure of any basic carbonate. It was therefore interesting to see to what extent the introduction of OH -groups distorts the structure.

On the other hand, the author's previous research (1) about the morphology of azurite enables us to expect an $a:b:c$ ratio which is different of that actually used by most of the mineralogists so that, from that point of view, the knowledge of the axes was of great interest.

2. Unit-Cell and Space-group.

The dimensions of the unit-cell have been determined by means of rotation-photographs taken with a , b , c as successive rotation-axes.

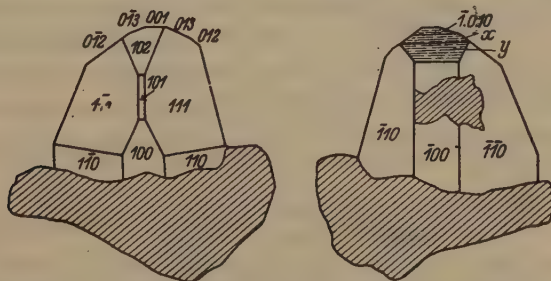


Fig. 1. Drawing of the crystal used for investigation.

The crystal used (fig. 1) was a fairly large one from Tsumeb. Measured angles are following¹⁾:

1) All indices used below are referred to Schrauf's axes for a reason which will appear obvious further on.

Table I.
Table of Crystal Angles.

$\bar{1}\bar{1}1:101 = 37^\circ 07'$	$\bar{1}\bar{1}0:100 = 40^\circ 37'$	$111:102 = 40^\circ 37'$
$111:101 = 37^\circ 02'$	$001:\bar{1}.0.10 = 41.00$	$\bar{1}\bar{1}1:102 = 40^\circ 14'$
$100:101 = 25^\circ 11'$	$\bar{1}.0.10:x = 32^\circ 34'$	$0\bar{1}2:0\bar{1}3 = 41^\circ 10'$
$101:102 = 17^\circ 38'$	$x:y = 34^\circ 38'$	$0\bar{1}3:001 = 30^\circ 28'$
$102:001 = 40^\circ 27'$	$y:100 = 43^\circ 40'$	$001:013 = 30^\circ 36'$
$\bar{1}10:100 = 40^\circ 38'$		$013:012 = 40^\circ 37'$

Accurate values of the axes were obtained by the spectrometer method on a large azurite crystal from Chessy (on which developed (001), (111) and (11 $\bar{1}$) faces accured) and are

$$a = 4.96 \pm 0.01 \text{ \AA},$$

$$b = 5.83 \pm 0.005 \text{ \AA},$$

$$c = 10.27 \pm 0.01 \text{ \AA},$$

so that $a:b:c = 0.851:1:1.76$.

These figures agree completely with those given by Schrauf and are in a simple relation with those usually considered by the mineralogists.

The number of molecules in the unit-cell obtained in supposing the specific gravity to be 3.8 (measured densities varying from 3.78 to 3.83) is 2.

The following halvings have been found

($h0l$) if l is odd,

($0k0$) if k is odd.

Consequently the space-group is C_{2h}^5 .

As will be seen from the indices of the planes which give reflections, there is also almost a halving for planes (hkl) if ($k+l$) is odd i. e. few of them have been found and most of these are very weak.

Symmetry elements characteristic of the space-group are:

1° symmetry centres at 000 , $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}00$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}0$, $00\frac{1}{2}$,

$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$

2° glide planes (gliding component $c/2$)

$(010)_{\frac{1}{2}}$ and $(010)_{\frac{1}{2}}$

3° screw axes

$0\frac{1}{4}(010)$

$0\frac{3}{4}(010)$

$\frac{1}{2}\frac{1}{4}(010)$

$\frac{1}{2}\frac{3}{4}(010)$

The associated coordinates are

$$mnp, \bar{m}n + \frac{1}{2}\bar{p} + \frac{1}{2}, \bar{m}\bar{n}\bar{p}, m\bar{n} + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}.$$

Twofold positions are at symmetry centres, all other positions being fourfold.

3. Positions of Copper Atoms.

Since the unit cell contains

$$\begin{array}{ll} 6 \text{ Cu-atoms,} & 12 \text{ O-atoms,} \\ 4 \text{ C-atoms,} & 4 \text{ OH-groups,} \end{array}$$

two copper-atoms must lie all symmetry centres which we suppose to be $(0\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$.

The positions of the remaining copper-atoms could be obtained if we knew absolute intensities of X-rays reflected from several planes with simple indices.

By means of the spectrometer, absolute intensities for

$(00l)$ up to the 12th order

$(0k0)$ up to the 10th order

$(h\bar{h}0)$ up to the 4th order

were available.

(001) and (110) were natural faces on different crystals; (010) was ground on the crystal for which (001) reflections were measured. The values of the structure-factors have been obtained by application of the formula

$$\rho = \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{4 \mu m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F^2;$$

for further details, W. L. Bragg and J. West's paper „A technique for the X-ray examination of crystal structures with many parameters” (2) should be consulted.

According to this formula, no correction was made for secondary extinction; the high value of the absorption coefficient allows this correction to be neglected.

μ was calculated from the figures given in the previous paper to

$$\mu = 67.4 \text{ for Rh.}\kappa_\alpha.$$

The radiation used for absolute intensity measurements was $\text{Rh.}\kappa_\alpha = 0.614 \text{ \AA}$.

The structure-factors obtained in this way are:

Table II. Measured Structure Factors.

Plane	F_{hkl}	Plane	F_{hkl}	Plane	F_{hkl}
002	62.5	020	55.2	110	15.2
004	v. w.	040	94.0	220	55.4
006	36.5	060	55.8	330	v. w.
008	48.7	080	42.9	440	62.9
0.0.10	57.9	0.10.0	45.6		
0.0.12	65.6				

It may be shown, from the consideration of the above spectra, that the 4 remaining copper-atoms cannot be divided into two sets of atoms in twofold positions.

The possible values for the θ_3 -coordinates of these atoms can be deduced from the following successive exclusions according to the considered spectra:

Table III. Determination of Parameter θ_3 for Cu-Atoms.

Order	Possible values of θ_3^1	Order	Possible values of θ_3
0.0.12	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ to } 6.5 \\ 23.5 \text{ to } 36.5 \\ 53.5 \text{ to } 66.5 \\ 83.5 \text{ to } 90.0 \end{array} \right.$	0.0.10	$\left\{ \begin{array}{l} 14.5 \text{ to } 21.5 \\ 50.5 \text{ to } 57.5 \\ 86.5 \text{ to } 90.0 \\ 0 \text{ to } 9.0 \\ 27.0 \text{ to } 45.0 \\ 63.0 \text{ to } 81.0 \end{array} \right.$

Also 9.5, 26.5, 45.5, 62.5, 81.5.

004 Excluded θ_3 -values are

0 to 10 and 80 to 90

008, 006, 002 Indecisive.

From this, it may be seen that θ_3 is

either between 27.5 and 36.5

or $\theta_3 = 55^\circ$

or $\theta_3 = 64^\circ$

i. e. $\cong 30^\circ$ or $\cong 60^\circ$

The consideration of the (0k0) spectra leads to the possible values for the θ_2 -coordinate of the fourfold copper-atoms in the same way as above.

Table IV. Determination of Parameter θ_2 for Cu-Atoms.

Order	Possible values of θ_2	Order	Possible values of θ_2
0.40.0	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ to } 8.4 \\ 27.6 \text{ to } 44.4 \\ 63.6 \text{ to } 80.4 \\ 18 \\ 54 \\ 90 \end{array} \right.$	060	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0 \text{ to } 15.0 \\ 45.0 \text{ to } 75.0 \\ 24.0 \text{ to } 36.0 \\ 84.0 \text{ to } 90.0 \end{array} \right.$
080	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ to } 12.0 \\ 33.0 \text{ to } 57.0 \\ 78.0 \text{ to } 90.0 \\ 18.0 \text{ to } 27.0 \\ 53.0 \text{ to } 72.0 \end{array} \right.$	040	$\left\{ \begin{array}{l} 45.0 \\ 0.0 \text{ to } 22.5 \\ 67.5 \text{ to } 90.0 \end{array} \right.$
		020	Indecisive.

1) Angles are given in degrees. 2) *F*-curves used throughout this work for copper are calculated from the figures given in W. L. Bragg and J. West's paper (loc. cit.). For carbon and oxygen, figures given by R. W. James and G. W. Brindley Phil. Mag. Nr. 75 Vol. 12 have been used.

From this the possible values for θ_3 are

$$\begin{array}{rcl} 90.0 \\ 67.5 & \text{to} & 72.0 \\ 45.0 \\ 0.0 & \text{to} & 8.0. \end{array}$$

Though measured absolute intensities would be sufficient to decide between the several possible θ_2 -coordinates of the fourfold copper-atoms, the apparent halving mentioned above is helpful and convenient. It can be sensibly assumed that this effect is due to the positions of the heavy copper-atoms.

The contribution of copper-atoms to the structure-factor of planes for which $(k + l)$ is odd being

$$F = -4 F_{Cu} \sin (h\theta_1 + l\theta_3) \sin k\theta_2$$

the condition for $F \cong 0$ is

$$\sin k\theta_2 \cong 0, \text{ no matter the value of } k.$$

Hence,

$$\theta_2 \cong 0 \text{ or } 180^\circ.$$

Since we have no absolute values for the $(h00)$ spectra, it would seem difficult to obtain the θ_1 -coordinate of the fourfold copper-atoms. However the intensity of the (440) reflection shows this reflection to be very nearly normal. The fact that (220) is relatively much smaller than (440) indicates θ_1 to be 90° and not 180° , since the latter value though accounting satisfactorily for the (440) F -value, would give a stronger intensity to (220) than is observed.

The possible positions for fourfold copper-atoms are now approximately

θ_1	θ_2	θ_3
90	$\pm \alpha$	60
or	or	or
270	$180 \pm \alpha$	30

α being included between 0 and 8° .

Let us now consider the qualitative intensities obtained from rotation-photographs and compare them with the calculated values yielded by these different positions.

In order to decide between the possible θ_3 -coordinates, it is of interest to consider reflections for which the θ_2 -value is immaterial, i. e. reflections of which the indices are $(h0l)$.

In the following calculations we suppose, as may be done,
 $\theta_1 = +90^\circ$,
 and consider the four possibilities

$$\theta_3 = \pm 30, \pm 60.$$

Calculated and observed values are compared in table V.

Table V. Final Determination of θ_3 .

Plane	Observed intensity	F_{hkl} calculated for $\theta_3 =$			
		$+30^\circ$	-30°	$+60^\circ$	-60°
102	2.5	— 31.7	+ 112.7	— 31.7	+ 119.7
202	3.0	—	—	+ 75.1	+ 75.1
302	8.5	+ 86.9	— 23.0	+ 86.9	— 23.0
402	7.5	+ 54.4	+ 54.4	+ 54.4	+ 54.4
104	1.5	— 27.2	+ 102.7	+ 102.7	— 27.2
204	6.0	+ 68.4	+ 68.4	+ 68.4	+ 68.4
304	8.5	+ 81.0	— 21.4	— 21.4	+ 81.0
10 $\bar{2}$	10.0	+ 120.7	— 32.1	+ 120.7	— 32.1
20 $\bar{2}$	—	—	—	+ 76.7	+ 76.7
30 $\bar{2}$	6.0	— 23.3	+ 88.0	— 23.3	+ 88.0
40 $\bar{2}$	7.0	+ 55.2	+ 55.2	+ 55.2	+ 55.2
10 $\bar{4}$	8.0	+ 103.9	— 27.6	— 27.6	+ 103.9
20 $\bar{4}$	7.0	+ 69.6	+ 69.6	+ 69.6	+ 69.6
30 $\bar{4}$	5.0	— 21.9	+ 82.5	+ 82.5	— 21.9

From this, we see that the θ_3 -coordinate of the fourfold copper-atoms must be $+30^\circ$ when we take $\theta_1 = +90^\circ$.

We can now decide between the possible values for the θ_2 -coordinate of these atoms which, it was shown, may be

$$\theta_2 = 180^\circ \pm \alpha \quad \text{or} \quad \theta_2 = \pm \alpha$$

where $0_1 \leq \alpha \leq 8^\circ.4$.

The following table shows that the admissible angular coordinates are $180 + \alpha$ and $180 - \alpha$; disagreement occurs between calculated and observed intensities when θ_2 is supposed to be $\pm \alpha$. For the following calculations, α is temporarily neglected.

Table VI. Final Determination of θ_2 .

Plane	Observed	F_{hkl} calculated for	
		$\theta_2 = 180^\circ$	$\theta_2 = 0$
011	7.0	— 34.6	+ 130.5
015	strong	+ 97.9	— 25.9
017	7.0	+ 83.0	— 22.0
031	—	— 25.5	+ 96.1
051	2.0	— 49.4	+ 73.3
055	3.0	— 47.9	+ 67.4

According to the previous considerations, coordinates of fourfold copper-atoms must be taken as follows:

$$\theta_1 = +90^\circ \quad \theta_2 = 180 \pm \alpha \quad \theta_3 = +30^\circ.$$

Agreement between calculated and observed intensities are best for

$$\alpha = \pm 5^\circ,$$

so that the actual coordinates for fourfold copper-atoms are

$$\theta_1 = +90^\circ \quad \theta_2 = +180 \pm 5^\circ \quad \theta_3 = +30^\circ.$$

The positions of the CO_3 -groups have been determined by considering the possible ways of linking the attached oxygen-atoms to surrounding copper-atoms. A linkage similar to those seen in calcite and aragonite is hardly possible. On the other hand, CO_3 -groups must be put into the cell in positions which account for the low order spectra. From this point of view, the consideration of the $(0k0)$ spectra [especially (020) and (040)] is very helpful. Assuming the copper-atoms to be in positions considered above, we see that the contribution of oxygen-atoms to (020) must be almost maximum and to (040) nearly nothing. This suggests probable approximate positions for oxygen atoms.

The final coordinates of atoms in azurite have been found to be:

Table VII.
Parameter Values.

	θ_1	θ_2	θ_3	x	y	z
	in °			in Å		
4 O_1	7.5	85	130	.10	1.38	3.71
4 O_2	150	31	112	2.07	.50	3.20
4 O_3	36	68	62	.50	1.10	1.77
4 OH	150	255	162	2.07	4.13	4.62
4 C	64.5	61	101	.89	.99	2.88
2 Cu_1	0	0	0	0	0	0
4 Cu_2	90	175	30	1.24	2.84	.80

The projection of the structure so obtained is shown in fig. 2. Two oxygen-atoms of the CO_3 -group are bound to two copper-atoms whereas the remaining one is bound to only one copper. Copper-atoms in twofold positions are linked to 4 oxygen-atoms (belonging to 4 different CO_3 -groups) and to 2 OH -ions; copper-atoms in fourfold positions are surrounded by three oxygen-atoms (belonging to three different CO_3 -groups) and to 2 OH -ions.

OH -ions are linked to 2 fourfold copper-atoms and 1 twofold copper-atom.

Pauling's (3) rule is satisfactorily obeyed.

Two kinds of oxygen-atoms (linked to 2 copper-atoms) have a valency of $\frac{3}{15}$; one kind, a valency of $\frac{2}{15}$ while the OH -ions have a valency of $\frac{1}{15}$.

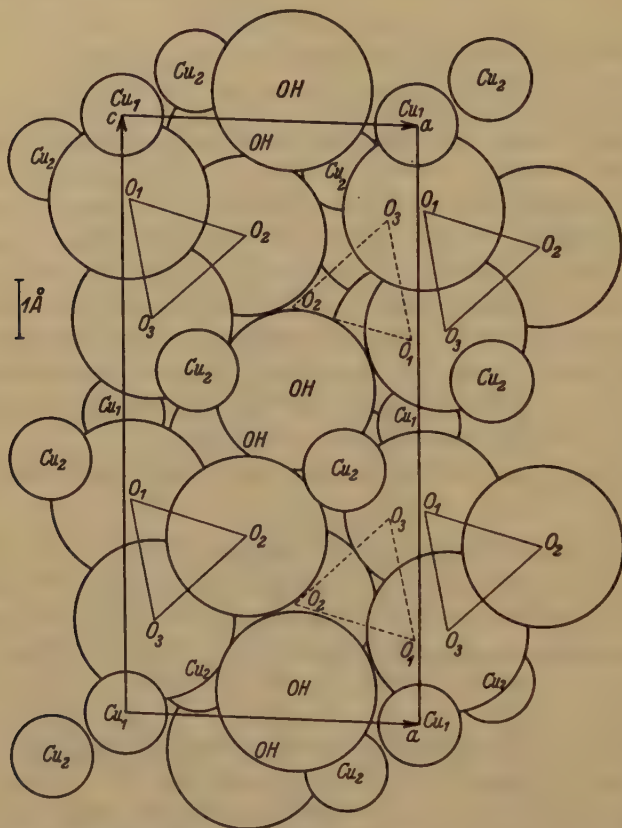


Fig. 2. Atomic arrangement in azurite projected on the (a, c) plane.

These values are obtained by assuming the H -atom to be contained in the OH -group.

It is possible however to increase slightly the agreement with Pauling's rule if we suppose an H -atom bound both to the free O -atom and to the oxygen atom of the CO_3 -group which is linked to only one copper-atom. In addition, this gives to some extent a reason for the latter fact, i. e. for the difference in the linkage of oxygen-atoms belonging to the same CO_3 -group.

This assumption yields for the oxygen atoms of the two kinds in the CO_3 -groups the valencies $\frac{31}{15}$, $\frac{33.5}{15}$; but in this case the valency of the free oxygen atom becomes $\frac{24.5}{15}$ instead of the correct value 2 which, compared with the valency of the OH -ion, is a worse agreement.

According to this structure, the coordination numbers of copper are here 6 and 5. The first value is quite normal. The second one was unexpected, but it must be emphasized that a coordination number 5 has also been found for calcium atoms which are slightly larger than copper atoms.

The interatomic distances between atoms are given in the following table:

Table VIII.
Interatomic Distances.

Cu_1-O_1	2.05 Å	Cu_1-O_3	2.05 Å
Cu_2-O_1	2.05 Å	Cu_2-O_3	2.05 Å
Cu_3-O_3	2.05 Å	Cu_3-O_3	2.05 Å
Cu_1-OH	} 2.4 Å.		
Cu_2-OH			
Cu_3-OH			

The dimensions assumed for the CO_3 -group are those given by W. L. Bragg (4) (5) (6) (7). The minimum distance between two oxygen atoms is 2.7 Å, except in a CO_3 -group where it is slightly smaller (2.25 Å).

This structure based on purely experimental data is not completely satisfactory. The two main objections against it are

1° The introduction of a coordination number 5 for a set of copper atoms.

2° The agreement with Pauling's rule, although admissible, is not really good.

In the previous structure, we assumed the θ_2 -coordinate of fourfold coppers to be $180-5^\circ$. In fact, it is hard to decide between the two possible values we found above. Both of them give exactly the same contribution for copper atoms to all planes for which $(k+l)$ is even. On the other hand, few of the reflections obtained from planes for which $(k+l)$ is odd are strong enough to be observed and the contribution of fourfold copper atoms is generally very small.

A structure of exactly the same type as the previous one may be found if we assume the θ_2 -coordinate of the fourfold copper atoms to be $180+5^\circ$. In this case, the coordinates of oxygen and carbon atoms are but slightly different to those given above (compare tables VII and IX). This structure improves the agreement between the calculated

and observed intensities of several planes (110), (11 $\bar{2}$), (114), (22 $\bar{1}$), (221), but the agreement is worse for (021), (11 $\bar{4}$), (214), (31 $\bar{4}$) and especially for (330) for which the structure-factor in this case would be — 26.3 while such a reflection has not been found either on rotation-photographs, or by the spectrometer method.

Calculated F -values are compared below with the observed intensities.

Table IX.
Another alternative for parameter values.

	θ_1	θ_2	θ_3	x	y	z
	in °			in Å		
4 O_1	11	92.5	126	.15	1.50	3.6
4 O_2	156	38	106	2.15	.6	3.03
4 O_3	36	76	55	.52	1.2	1.57
4 OH	148	249	154	2.04	4.03	4.38
4 C	68	69	96	.94	1.1	2.73
2 Cu_1	0	0	0	0	0	0
4 Cu_2	90	185	28	1.24	3.0	.8

Table X shows the comparison between calculated and measured F_{hkl} -values for planes of which absolute intensities have been obtained.

Table X.
Comparison between observed and calculated absolute structure factors.

Plane	$\sin \theta$	Calculated F_{hkl}	Observed F_{hkl}
002	.069	+ 64.7	62.5
004	.138	+ 3.3	—
006	.208	— 15.9	36.5
008	.277	— 33.2	48.7
0.0.10	.346	+ 24.1	57.9
0.0.12	.415	+ 67.6	65.6
020	.122	+ 65.6	55.2
040	.243	+ 96.5	94.0
060	.365	+ 61.7	55.8
080	.487	+ 39.1	42.9
0.10.0	.609	+ 43.4	45.6
110	.094	— 33.5	15.2
220	.188	— 55.3	55.4
330	.281	— 2.7	—
440	.375	+ 74.7	62.9

Relative¹⁾ intensities have also been obtained on the spectrometer for the $h00$ spectra. Calculated and observed values are compared below.

Table XI.

Comparison between observed and calculated relative structure factors of ($h00$)-reflexions.

Plane	$\sin \theta$	Calculated F_{hkl}	Observed F_{hkl}
100	.072	+ 57.8	20
200	.143	+ 2.4	—
300	.215	+ 34.4	25.1
400	.286	+ 74.6	64.8

For all other planes, the intensities have been checked visually from the blackness of the spots on the plates. A scale from 0 to 10 has been used for this purpose.

Table XII.

Comparison of calculated structure factors and estimated intensities.

Plane	$\sin \theta$	Calculated F_{hkl}	I Obs. ²⁾	Plane	$\sin \theta$	Calculated F_{hkl}	I Obs. ²⁾
011	.070	— 37.1	7.0	11 $\bar{4}$.165	— 23.0	2.5
012	.072	— 21.2	2.0	114	.170	+ 33.7	2.0
10 $\bar{2}$.098	+ 78.7	10.0	213	.184	+ 44.4	4.0
11 $\bar{1}$.099	+ 18.7	0.5	213	.190	+ 43.6	4.0
102	.101	— 33.2	2.5	22 $\bar{1}$.190	— 6.9	2.0
111	.101	+ 63.6	9.0	221	.192	— 29.4	1.0
11 $\bar{2}$.115	+ 10.2	4.0	115	.194	— 1.0	1.0
013	.120	+ 53.5	5.0	20 $\bar{4}$.195	+ 32.6	7.0
021	.126	— 46.1	5.0	204	.203	— 50.6	6.0
113	.138	— 73.4	5.0	033	.210	— 34.9	5.0
022	.140	+ 70.6	9.0	214	.212	— 18.5	1.0
113	.142	+ 109.3	5.0	10 $\bar{6}$.217	+ 43.8	4.0
10 $\bar{4}$.153	+ 78.4	8.0	30 $\bar{2}$.223	— 25.4	6.0
210	.155	— 40.0	3.0	31 $\bar{1}$.224	+ 77.4	7.0
20 $\bar{2}$.156	+ 27.4	—	302	.228	+ 99.2	8.5
21 $\bar{1}$.158	+ 105.0	8.0	22 $\bar{4}$.230	+ 59.0	6.5
211	.161	+ 84.1	8.0	222	.235	— 4.8	—
202	.161	— 33.2	3.0	224	.237	+ 77.3	6.5

1) The (100) face being rather small, it was not advisable to trust measured values to an absolute extent as part of the X-ray beam might not hit this face in the 1st order reflection. The comparison shows that it was probably the case.

2) Observed intensities in arbitrary units.

Table XII (continuation).

Plane	sin θ	Calculated F_{hkl}	I Obs.	Plane	sin θ	Calculated F_{hkl}	I Obs.
215	.238	— 22.2	3.0	053	.321	+ 8.6	4.5
313	.242	+ 85.6	9.0	422	.324	+ 58.3	6.0
320	.247	+ 26.2	1.0	404	.325	+ 9.1	1.0
017	.249	+ 93.6	7.0	342	.333	+ 62.8	6.0
313	.250	— 25.9	5.0	415	.336	+ 67.1	7.0
304	.251	— 29.6	5.0	246	.347	+ 77.7	7.0
042	.253	+ 73.2	6.0	415	.347	+ 64.9	6.5
216	.255	+ 13.9	4.0	055	.349	+ 45.3	3.0
117	.257	+ 39.9	5.0	344	.349	— 30.6	1.0
314	.258	+ 8.9	1.0	344	.355	+ 68.3	7.0
322	.259	+ 76.6	7.0	062	.371	+ 44.8	5.0
304	.260	+ 78.7	8.5	351	.373	+ 38.9	3.0
226	.276	+ 73.8	7.5	435	.378	+ 63.6	6.5
315	.277	+ 59.5	8.0	346	.381	+ 36.2	2.0
331	.283	+ 51.8	7.0	442	.381	+ 48.1	5.0
108	.283	+ 15.5	2.0	522	.381	+ 58.1	7.5
324	.287	+ 70.7	6.0	426	.382	— 13.5	1.0
402	.294	+ 75.8	7.0	353	.385	+ 65.0	6.0
411	.295	— 29.7	2.0	435	.388	+ 56.5	7.5
333	.297	+ 87.0	8.0	417	.389	+ 54.6	6.0
411	.298	— 15.4	2.0	353	.389	— 11.9	2.0
402	.299	+ 48.0	7.5	064	.391	+ 16.3	3.0
316	.299	— .7	1.0	355	.406	+ 46.2	4.5
051	.306	4.5	2.0	437	.410	+ 46.1	6.5
413	.308	+ 27.8	3.0	437	.425	+ 63.0	6.5
420	.310	+ 81.2	8.5	550	.469	— 25.6	2.0
404	.315	— 8.3	1.0	552	.485	+ 25.0	1.0
413	.316	+ 12.1	3.0	552	.490	— 21.1	1.0
422	.318	+ 56.0	6.5	651	.525	+ 34.9	5.0
340	.318	+ 37.3	0.5	651	.527	+ 34.2	5.0

The Optical Properties of Azurite.

In the case of a carbonate, the double refractivity and the optical orientation of a mineral are of a great interest for the comparison with the structure.

We already know (8), (9) large differences between refractivities of the CO_3 -group according to the angle between the beam of light and the plane of the CO_3 -group.

The refractive index n is approximately given by Lorenz-Lorentz's formula

$$R = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

where R is characteristic for the molecule, M the molecular weight, and ρ the density.

The refractivities R have been determined for several ions and groups of atoms. The corresponding values for Cu_{++} and OH_{-} -ions are not known yet, but they can be determined.

$R_{Cu_{++}}$ could be obtained from the mean refractive index of diopase if we knew R_{SiO_4} (H-atoms being not taken in account). We can find the latter in starting from a silicate, the refractivity of the metal-ion of which is known. The crystal used for this purpose was forsterite (mean index 1.652). Taking $R_{Mg_{++}}$ to 0.44, we obtained

$$R_{SiO_4} = 15.02.$$

In order to obtain $R_{OH_{-}}$, we used the value of the mean refractive index of brucite [$Mg \cdot (OH)_2$] which is 1.57. From this, $R_{OH_{-}}$ was found to $R_{OH_{-}} = 3.8$.

The knowledge of R_{SiO_4} enables one to calculate

$$R_{CuH_3SiO_4} = 48$$

and from this

$$R_{Cu_{++}} = 3.04.$$

Now, we can qualitatively explain the optical properties of azurite from the values of $R_{OH_{-}}$, $R_{Cu_{++}}$ and R_{CO_3} provided we assume

1° that all planes containing CO_3 -groups are approximately parallel to n_g which makes an angle of 12.5° with the c -direction

2° that these planes are inclined of about 45° to (010) and (100). The values of R_{CO_3} — respectively parallel and perpendicularly to the CO_3 -group are 10.7 and 8.3 so that

$$R_{2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2} = 38 \text{ parallel to } n_g$$

and

$$R_{2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2} = 35.3 \text{ parallel to } n_m \text{ and } n_p,$$

and the corresponding indices are

$$n_g = 1.79, \quad n_m = n_p = 1.71,$$

whereas the same indices measured optically are

$$n_g = 1.84, \quad n_m = 1.76, \quad n_p = 1.73.$$

The slight difference between n_m and n_p suggests that the CO_3 -groups are less inclined to (010) than to (100); this is the case in the proposed structure.

1) It was found that a value 3.3 for $R_{Cu_{++}}$ would fit better with the indices of azurite.

Briefly, the structure we propose for azurite explains its optical properties, both as regards the orientation and the values of the indices.

Relation between Structure and some Morphological Properties of Azurite.

In a previous communication, it was shown, when discussing the notations of the important zones of azurite, that the derivation of the zones as already considered by Niggli (10) for other crystals is considerably simplified if we replace the indices of the fundamental zone [001] (or [00 $\bar{1}$]) by [002] (or [00 $\bar{2}$]). In other words, the last index of most of the important zones is even.

Nothing has been said yet concerning the explanation of this fact. In the following chapter, an attempt is made to interpret it by means of results obtained from the examination of azurite with X-rays.

Before considering this interpretation, it is necessary to recall a few observations already made in the previous paper.

When studying the variations of importances of zones as a function of the indices, a striking fact is that the last index of most of the important zones is even. The following table is an abstract from the paper referred to and is evidence for this fact.

Table XIII.
Importance of Crystal Zones of Azurite.

Zone	Importance	Zone	Importance
010	978	011	367
100	938	332	357
110	703	032	344
001	689	10 $\bar{2}$	341
012	512	23 $\bar{2}$	335
111	475	332	310
11 $\bar{2}$	460	32 $\bar{2}$	308
210	437	101	293
11 $\bar{1}$	426	10 $\bar{1}$	286
232	418	12 $\bar{2}$	286
21 $\bar{2}$	404	112	286
212	402	312	276
122	376	132	255
102	373		

In this table, zones of which importances are > 250 and all indices ≤ 3 only are taken in account.

The explanation of the previous observations is that the *c*-axis assumed in the former paper is half the real *c*-axis. In fact, if we consider the *c*-axis as being twice as long, the agreement of the indices of the zones with Haüy's law would be increased. The corresponding change in the indices of the forms does not allow of any conclusion. As will be seen from the absolute values of the axes, the *c*-axis is really twice the *c*-axis usually considered.

This shows the interest of a morphological study of a crystal. Moreover the adoption of an axial ratio must be based both on the consideration of the indices of forms and of zones when a trial is made to get the best agreement with Haüy's law.

I wish to express my warmest thanks to Professor W. L. Bragg for continuous interest in this work and for kind and numerous advices. My thanks are also due to Drs. W. H. Taylor and J. West for advices and help in part of this work.

I also like to thank Professor L. Pauling in whose laboratories I took a few more photographs I needed and Dr. J. Sturdivant for much kindness in several circumstances.

The crystals used for this research were kindly supplied by Professor H. Buttgenbach and Dr. Jackson to whom my gratefulness is due.

This research was made possible by the "Fondation Universitaire", the "Patrimoine Universitaire" of Liège University and the C. R. B. Educational Foundation.

References.

1. H. Brasseur, Sur la morphologie de l'azurite. *Z. Krist.* **77**, 177. 1931.
2. W. L. Bragg and J. West, A technique for the X-ray examination of crystal structures with many parameters. *Z. Krist.* **69**, 118. 1929.
3. L. Pauling, The coordination theory of the structure of ionic crystals. *Sommerfeld-Festschrift*.
4. W. L. Bragg, *Pr. Roy. Soc.* **89**, 468. 1914.
5. W. L. Bragg, *Phil. Trans.* **215**, 253. 1915.
6. R. G. Wyckoff, *Am. J. Sci.* **50**, 317. 1920.
7. W. L. Bragg, Structure of aragonite. *Pr. Roy. Soc.* **105**, 16. 1924.
8. W. L. Bragg, The refractive indices of calcite and aragonite. *Proc. Roy. Soc.* **105**, 370. 1924.
9. J. A. Wasastjerna, On the refraction equivalents. *Soc. Fenn. Comm.* **1**, 37. 1923.
10. P. Niggli, Kristallisation und Morphologie des rhombischen Schwefels. *Z. Krist.* **58**, 490. 1923.

Received January 28th, 1932.

Stereochemie der Kristallverbindungen.

VII. Die SiO_2 -Strukturen und das Bauprinzip der bevorzugten, gesteinsbildenden Silikate.

Von

P. Niggli und E. Brandenberger, Zürich.

Die äußere Lithosphäre ist in ihrer Konstitution durch die Vormacht der Elemente *O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, H* mit untergeordnetem *Ti, Mn, Be, Li, Ba, Sr* usw. ausgezeichnet. Die Mengenverhältnisse und deren Variabilität bedingen, daß diese Komponenten zu — allerdings oft sehr komplexen — silikatischen Systemen zusammentreten. Aus ihnen bilden sich als Mineralien in erster Linie die Silikate. Dabei stellt die Erfahrung fest, daß zum mindesten für die Hauptkomponenten eine sehr beschränkte Anzahl von Mineralien von universellem Charakter ist. Zu der Auslese, welche die Vorherrschaft einiger weniger chemischer Elemente als Hauptkonstituenten der Lithosphäre zur Folge hat, tritt, besonders beim Übergang des Magmas in den festen Zustand, offensichtlich eine weitere Selektion: Statt der großen Zahl unter den genannten Komponenten möglicher chemischer Verbindungen sind als wasserfreie Silikate nur wenige Mineralien (Feldspäte, Feldspatoide, Augite, Olivine, Granate, Al_2SiO_5 -Mineralien, Cordierit, Melilithe) gesteinsbildend. Es besteht also unter den in der Lithosphäre an sich möglichen chemischen Individuen eine doppelte Auswahl: eine Auswahl nach Komponenten und eine solche der von ihnen gebildeten Kristallgebäude. Diese letztere aber muß sich nach den in der Stereochemie der Kristallverbindungen entwickelten Gesichtspunkten verstehen lassen. Sie soll im folgenden näher begründet werden. Es muß z. B. gezeigt werden, daß die vorhandenen wasserfreien Silikate unter der möglichen Mannigfaltigkeit energetisch, in der Darstellung der Stereochemie symmetriemäßig, ausgezeichnet sind. Unter symmetriemäßiger Auszeichnung wird dabei, wie mehrfach dargestellt, der hohe Symmetriegrad im Nachbarschaftsbild der einzelnen Teilchen und die Existenz einparametriger, ins Unendliche reichender Bauzusammenhänge in den Vordergrund gerückt. Wie sich zeigen wird, steht das hier gestellte Problem in doppelter Verknüpfung zu den früher behandelten: Einmal ist es eine Erweiterung der Mitteilung III, in welcher die beiden Hauptgruppen anorganischer, sog. salzartiger Verbindungen ihrem Wesen nach charakterisiert wurden, da im folgenden eine Gruppe des zweiten Typus als Ganzes dargestellt wird. Sodann ist es eine Fortsetzung der Arbeit über die Verbindungen AB_2 , indem ein Gitterträger ähnlicher Zusammensetzung bevorzugt erscheint.

I. Die SiO_2 -Strukturen und der Idealbauplan der wasserfreien Silikate magmatischer Erstarrung.

Aus der Stellung des Si im periodischen System der Elemente folgt nach den Grundsätzen, die in den Beiträgen zur Stereochemie der Kristalle entwickelt wurden:

1. Als Strukturen wasserfreier (nicht basischer) Silikate werden Verbindungen II. Art bevorzugt sein, in welchen die Sauerstoffatome einen möglichst einparametrischen, gitterhaften (ins Unendliche reichenden) Zusammenhang bilden¹⁾.

2. Das unmittelbare Nachbarschaftsbild der Si -Atome in bezug auf O wird in den Silikaten ähnlich sein wie in den Oxyden²⁾ SiO_2 .

Die SiO_2 -Strukturen nähern sich bei tiefen Temperaturen Molekülstrukturen; bei hohen Temperaturen sind sie wie die TiO_2 -Strukturen in O gitterhaft. Auf die Hochtemperaturmodifikationen lassen sich daher unmittelbar die Gesichtspunkte anwenden, die in der letzten Mitteilung dieser Serie entwickelt wurden. Die Abstandsverhältnisse sind folgende³⁾:

1) P. Niggli, Z. Krist. **63**, 295. 1926 und **75**, 502. 1930. Dabei braucht es sich nicht um eine dichteste Kugelpackung zu handeln. Im speziellen hat die Bedeutung des Sauerstoffes als Träger der Silikatstrukturen W. L. Bragg 1927 hervorgehoben. Die Konstanz des Sauerstoffes in isomorphen Silikatmolekülen ist jedoch bereits von G. Tschermak völlig richtig vorausgesagt worden.

2) Die Vierwertigkeit des Si , seine Mittelstellung im periodischen System, ist der Grund dafür, daß diese Übertragung zulässig ist. Der Übergang von einem beliebigen Oxyd zu einem Oxydsalz darf natürlich nicht allgemein in dieser Weise vollzogen werden. Meine Bemerkung über die nicht sehr starke Variation der Atomabstände von der Wertigkeit bezog sich natürlich nicht auf den in Z. Krist. **80**, 416. 1931 von F. Machatschki in der Fußnote angedeuteten Fall. (Unterschied X - und Y -Element.) Im übrigen haben sich offenbar die Standpunkte sehr genähert, da F. Machatschki in der soeben zitierten Arbeit, mit fast den gleichen Worten wie ich, davor warnt, jeden nicht einmal genau bestimmten Atomabstand als Sondereffekt, wie Kontrapolarisation usw. zu deuten. Auf derartige Deutungen und auf die Berechnung idealer Ionenradien habe ich deshalb verzichtet.

3) In Z. Krist. **76**, 244. 1930 wurde für $d_{\text{SiO}} = 1,5\text{--}1,9 \text{ \AA}$ angegeben, da nach W. L. Bragg in Olivin Abstände d_{SiO} über $1,8 \text{ \AA}$ auftreten. In der Tabelle: »Abstände in Vierer-Koordination« (Fortschr. Krist. **15**, 89. 1931) hat V. M. Goldschmidt Olivin nicht erwähnt, wodurch der Vergleich mit meinen Abständen ungünstiger wurde. Es ist zwar durchaus möglich, daß auch im Olivin d_{SiO} den normalen Wert zwischen $1,5$ und $1,7 \text{ \AA}$ hat; da indessen meine Tabelle als empirische und stets verbesserungsfähige bezeichnet wurde, durfte eine an sich gute Bestimmung, wie die des Olivins, nicht einfach weggelassen werden, weil sie etwas aus dem Rahmen fiel. Die gleiche Tabelle von V. M. Goldschmidt behauptet

$d_{SiO} = d_{BO} = 1,5\text{--}1,9 \text{ \AA}$, meist $1,5\text{--}1,7 \text{ \AA}$ d_O bei gitterhaftem primären Zusammenhang $> 2,3 \text{ \AA}$, meist $2,5\text{--}3,0 \text{ \AA}$.

Daraus ergibt sich, daß von den drei Hauptkoordinationszahlen 8, 6, 4 und den drei Hauptpolyedern Würfel, Oktaeder, Tetraeder die Zahl 4 bzw. das Tetraeder, bevorzugt sein muß, und 8 bzw. der Würfel außer Betracht fällt. Nach »Stereochemie der Kristallverbindungen VI« ist ja das Verhältnis der Abstände $d_{BO} : d_O$ für hexaedrische *O*-Polyeder (Koordinationszahl = 8) 1 : 1,155, für oktaedrische *O*-Polyeder (KZ = 6) 1 : 1,414 und für tetraedrische *O*-Polyeder (KZ = 4) 1 : 1,633. Für $d_{BO} = 1,7 \text{ \AA}$ resultieren daher in den drei Fällen die Werte d_O von 1,96 \AA , 2,40 \AA und 2,78 \AA . Hexaedrische Verteilung der *O* um *Si* fällt daher völlig außer Betracht, während oktaedrische Gruppierung nicht ganz auszuschließen ist und tetraedrische Anordnung den geforderten Abstandsverhältnissen am besten entspricht. In der Tat sind alle SiO_2 -Strukturen höherer Temperatur Tetraederstrukturen. Die Art der Tetraederverknüpfung zur Kristallstruktur muß durch das Verhältnis $d_B : d_{BO}$ fixiert werden. Nach unseren generellen Aussagen über Abstände gleichartiger Atome in Kristallstrukturen muß im Falle $B = Si$ $d_B > 2,35 \text{ \AA}$ werden. Flächenberührung der *O*-Tetraeder würde einen Wert d_B von 1,00—1,13 \AA , Kantenberührung der *O*-Tetraeder einen Wert d_B von maximal 1,96 \AA ergeben, während bloße Eckenberührung auf ein Intervall von 2,0—3,4 \AA führt. Es kommt also nur die letztere Verknüpfung der Tetraeder in Frage, wie es den gefundenen SiO_2 -Strukturen tatsächlich entspricht¹⁾.

In der Mitteilung VI²⁾ gelang es, die Idealfälle der vorhandenen SiO_2 -Strukturen (α -Tridymit-, α -Cristobalit-³⁾ und Quarzstrukturen) als ausgezeichnete Tetraederstrukturen mit gitterhaftem *O*-Zusammenhang

übrigens, daß d_{AlO} nach mir zwischen 1,5 und 1,9 \AA liegen müsse, während ich angab 1,85 (+ 0,15, — 0,10) \AA . Es ist daraus zu ersehen, mit welcher Vorsicht die gegen die Stereochemie der Kristalle gerichteten Bemerkungen beurteilt werden müssen (s. auch Schweiz. Min. Mitt. 11, 290. 1934).

1) Dies letztere ist eine Voraussetzung, welche die Radienquotientenhypothese nicht leisten kann. Es sind vielmehr weiter einschränkende Selektionsprinzipien notwendig, wie dies z. B. die Paulingschen Formulierungen tun. Diesen gegenüber dürften jedoch zur Zeit Betrachtungen, die nicht nur Abstände erster, sondern auch zweiter Sphäre als bestimmend ansehen, ohne eine Radienaufteilung zu benötigen, den Vorzug größerer Allgemeinheit besitzen.

2) P. Niggli und E. Brandenberger, Z. Krist. 73, 379. 1934.

3) Bezeichnung der verschiedenen Modifikationen mit α -, β - usw. nach einem früher gemachten Vorschlag, wonach die Modifikation höchster Temperatur die α -Modifikation ist; diese in der mineralogischen Literatur üblich gewordene Bezeichnungsweise steht im Gegensatz zu der im Strukturbericht benutzten.

abzuleiten. Es fehlt unter den realisierten SiO_2 -Strukturen einzig die tetraedrische Cupritstruktur, welche sich in den Abstandsverhältnissen nicht von den SiO_2 -Strukturen unterscheidet, dagegen andere Koordination der Al um die Al und der B um die B besitzt¹⁾ (SiO_2 -Strukturen: um Al liegen 4 Al , um B liegen (z. T. idealisiert) 6 B ; Cupritstruktur: um Al liegen 8 Al , um B liegen 12 B). Volumverhältnisse und die in erster und zweiter Sphäre behauptete Koordinationszahl 4 des Si in den SiO_2 -Strukturen ist möglicherweise Ursache dafür, daß typisch vierwertiges Si nicht eine Dioxydmodifikation vom Cuprittyp besitzt.

Der Umstand, daß in allen Modifikationen von SiO_2 tetraedrische oder tetraederähnliche Sauerstoffumgebung auftritt, spricht bei der Vierwertigkeit von Si (kein erheblicher Unterschied von d_{SiO} in Oxyden und Oxyalsen) von vornherein dafür, daß auch in den Silikaten dieses Baumotiv das weitaus bevorzugte sein wird. Es ist indessen sehr instruktiv, das Problem an sich zu behandeln und allgemein Radikale oder Kerne in Kristallstrukturen wie BO_2 , BO_3 , BO_4 , BO_5 , BO_6 , BO_7 , BO_8 zu betrachten. Für BO_5 und BO_7 gibt es strukturell keine symmetriegemäß sehr ausgezeichneten Anordnungen; derart zusammengesetzte Koordinationszahlen treten daher meist nur als Übergangszahlen auf, die durch besondere Verhältnisse stabilisiert werden.

Die kristallgeometrischen Verhältnisse für BO_3 , BO_4 , BO_6 , BO_8

Tabelle I.

BO_x	$d_{\text{BO}} : d_{\text{O}}$	d_{BO} in Å für		Einparametriger ketten-, netz- oder gitterartiger O-Zusammenhang bereits möglich als:
		$d_{\text{O}} = 2,5$	$d_{\text{O}} = 3$	
BO_2 gerade Kette	1 : 2	1,25	1,50	Kette mit $\text{B} : \text{O} = 1 : 1$
BO_3 trigonal planar	1 : $\sqrt{3}$	1,44	1,73	Netz mit $\text{B} : \text{O} = 2 : 3$
BO_4 tetraedrisch	1 : $\sqrt{2,66}$	1,53	1,84	gitterartig mit $\text{B} : \text{O} = 1 : 2$
BO_4 quadratisch planar	1 : $\sqrt{2}$	1,78	2,12	netzartig mit $\text{B} : \text{O} = 1 : 2$
BO_6 oktaedrisch	1 : $\sqrt{2}$			gitterartig mit $\text{B} : \text{O} = 1 : 3$
BO_8 hexaedrisch	1 : $\sqrt{1,333}$	2,16	2,60	gitterartig mit $\text{B} : \text{O} = 1 : 4$
BO_6 hexagonal planar	1 : 1	2,5	3	netzartig mit $\text{B} : \text{O} = 1 : 3$

1) Außerdem ist die Cupritstruktur viel dichter gepackt als die SiO_2 -Strukturen, was wohl mit ein Grund dafür sein wird, warum sie nicht für Verbindungen AlB_2 , sondern nur für Verbindungen Al_2B bekannt ist. Mit einem Wert $d_{\text{SiO}} = 1,54$ Å berechnet man für eine SiO_2 -Modifikation im Cuprittyp eine Dichte von 4,40.

sind bereits früher untersucht worden¹⁾. Die höchstsymmetrischen Anordnungen sind aus Tabelle I ersichtlich²⁾.

Zwei Prinzipien beherrschen nun die Baumotive $\mathcal{B}O_n$ (allgemein $\mathcal{B}X_n$) in den Kristallen.

1. Analog den Regeln, welche der Stereochemie der Verbindungen $\mathcal{A}\mathcal{B}_n$ zugeschrieben werden, gilt im allgemeinen folgendes. Bei ähnlicher Stellung des Elementes \mathcal{B} im periodischen System wird infolge der Abstandsverhältnisse $d_{\mathcal{B}O} : d_O$ (bzw. $d_{\mathcal{B}X} : d_X$) mit zunehmendem $d_{\mathcal{B}O}$ eine O -Anordnung um \mathcal{B} bevorzugt, die d_O (bzw. d_X) nicht zu groß werden läßt. So findet sich die planare $\mathcal{B}O_3$ -Anordnung nur bei CO_3 und NO_3 . Der Übergang in die tetraedrische oder oktaedrische O -Anordnung, zunächst durch pyramidales Baumotiv (das gleiches d_O bei größerem $d_{\mathcal{B}O}$ erlaubt), wird bereits bei ClO_3 , BrO_3 , SO_3 vollzogen. Die analoge Erscheinung wird bei Ionen $\mathcal{B}O_2$ in Form einer Knickung des an sich ge-

raden Ions $O\mathcal{B}O$ zu $\begin{array}{c} O & O \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \mathcal{B} \end{array}$ festgestellt. Bereits vorwiegend tetraedrisches (oder gegen tetragonal planar deformiertes tetraedrisches) Baumotiv finden wir bei $\mathcal{B} = P, V, As, S, Se$. Die Hauptionen dieser Elemente sind daher PO_4 , VO_4 , AsO_4 , SO_4 , SeO_4 . Entsprechend der Übergangsstellung von Cl gibt es neben ClO_3 analoge Ionen ClO_4 , während die typisch planaren CO_3 und NO_3 (mit d_{CO} und $d_{NO} = 1,2-1,3 \text{ \AA}$) kaum beständige Ionen CO_4 und NO_4 zu bilden vermögen; hingegen wird in den $C-C$ -Bindungen und den Kohlenwasserstoffen der Übergang der Koordinationszahl 3 in 4 vollzogen³⁾. Den Abständen d_{SO} ähnlich ist d_{SiO} , so daß auch für SiO_x das Baumotiv SiO_3 gegenüber SiO_4 zurücktreten muß.

2. Wie früher betont, ist bei vierwertigen Elementen und Elementen, die sich auch metallähnlich verhalten, im allgemeinen die inselartige Radikalbildung in den Kristallen zugunsten der Bildung von Verbindungen zweiter Art zurückgedrängt, wobei dann d_O zumeist um $2,5 \text{ \AA}$ zu liegen kommt und größer ist als d_O in einfachen Ionen. So finden wir in Verbindungen $\mathcal{A}[TiO_3]$, $\mathcal{A}[SnO_3]$, $\mathcal{A}[ZrO_3]$ nicht Radikale $\mathcal{B}O_3$, sondern

1) P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie I, S. 614. Berlin 1924. — T. Ito, Z. Krist. 70, 393. 1929.

2) In der letzten Kolonne sind nur die Verhältnisse $\mathcal{B} : O$ angegeben, die gleichartigen ins Unendliche reichenden Zusammenhang verbürgen, ohne daß die O mehr als zwei \mathcal{B} gemeinsam sind. (Einfache Eckenberührung.)

3) In einer besonderen Arbeit soll dargetan werden, wie sich auf den Begriffen Koordinationszahl und Bindungszahl eine Systematik der molekularen und kristallartigen Verbindungen aufbauen läßt, die auch der organischen Chemie eine bestimmte Stellung im System der Aggregation der Materie zuweist.

eine aufgelöste Struktur mit 6 O um Ti , Zr , Sn . Da d_{SiO} kleiner ist als d_{TiO} usw., werden wir, wie S. 212 abgeleitet, in entsprechenden Silikaten die gitterartige Tetraederstruktur vorzugsweise erwarten müssen, wobei jedoch oktaedrische Umgebung entsprechend SiO_6 und im Übergang SiO_5 nicht völlig ausgeschlossen werden können¹⁾.

So sehr man bei gewissen Strukturuntersuchungen diese Möglichkeiten nicht außer Betracht lassen darf, so überzeugt darf man auf Grund aller soeben erwähnten Tatsachen sein, daß die bevorzugte Koordinationszahl des Si für O die Vierzahl sein wird. Die wichtigen und verbreiteten, d. h. energetisch ausgezeichneten Silikate müssen dieses Baumotiv besitzen. In allererster Linie gilt dies für sog. einfache Silikate, die nicht wie die basischen sich aus einem Silikat- und Hydroxylanteil aufbauen lassen. Für sie muß der Stellung des Elementes Si nach zudem gelten, daß inselartige SiO_x -Gruppen morphologisch sich nicht deutlich abheben werden, weil die O einen einparametrischen Zusammenhang anstreben. Es lassen sich dann im Sinne von Pauling die O so miteinander verbinden, daß ein allseitig ins Unendliche sich erstreckendes Polyederhaufwerk entsteht mit praktisch gleicher Kantenlänge der Polyeder und mit Besetzung der Zentren dieser Polyeder durch Si oder Si -ähnliche Elemente. Solche Polyederhaufwerke sind in monomikte und polymikte eingeteilt worden²⁾, auch wurde zwischen Gesamt- und Teilgerüsten unterschieden.

Wir stellen nun auf Grund der allgemeinen Kenntnisse über Bauprinzipien folgenden Satz auf: Die bevorzugten (aus dem Magma etwa am häufigsten kristallisierenden) wasserfreien Silikate weisen ein allseits ins Unendliche reichendes, praktisch einparametrisches O -Polyedergerüst auf, das mindestens als Teilgerüst relativ einfach zusammengesetzt, d. h. symmetriegemäß ausgezeichnet ist. Da nun einzelne dieser Polyeder, nämlich diejenigen mit Si als Zentrum, Tetraeder sein müssen, wird das einfachste Haufwerk erhalten, wenn alle zur Herstellung des ins Unendliche reichenden Zusammenhangs mindestens nötigen Polyeder Tetraeder oder tetra-

1) Ja als Grenzfälle sind die Koordinationszahl 6 um Si (allgemeiner um B) und als Übergang dazu die Koordinationszahl 5 durchaus zu erwarten, wie dies auch durch die Existenz des Radikals $[SiF_6]^{-2}$ in Kristallstrukturen wie $K_2[SiF_6]$ und durch die Andeutung von $[Si\overset{O_4}{F}_2]$ -Gruppen im Topas belegt wird. In dem Sinne ist auch die Tatsache von Belang, daß das — wie später deutlich wird — mit Si äquivalente Element Al in den Silikaten mit den Koordinationszahlen 4, 5, 6 angetroffen wird. Vielleicht wird in einzelnen Ti - Zr -Silikaten die Koordinationszahl 6 des Si stabilisiert. 2) P. Niggli, Z. Krist. 75, 521 u. 522. 1930.

ederähnliche Körper sind (monomiktes oder pseudomonomiktes Gesamt- oder Teilgerüst). Die nächst einfachen Polyederhaufwerke ergeben sich durch Kombination von Tetraedern mit oktaederähnlichen Körpern, da beide Polyeder gleichseitige Dreiecke als Grenzflächen aufweisen, also Kanten mit teils gleichen Winkeln besitzen. Die übrigen polymikten Haufwerke mit Tetraedern als notwendigen Bestandteilen sind, wie geometrisch leicht ersichtlich, gegenüber diesen zwei Fällen im Nachteil¹⁾.

Naturgemäß gilt auch hier wieder, daß sich zunächst lediglich Idealbaupläne voraussagen lassen, denen gegenüber infolge der individuellen Abstandsverhältnisse Deformationen auftreten werden, wobei der Anpassungsbereich eine große Rolle spielt. Nach den heute vorliegenden Erfahrungen scheint es jedoch, daß diesen Deformationen relativ enge Grenzen gezogen sind, so daß im allgemeinen der Übergang vom Tetraeder (Koordinationszahl 4) zum Oktaeder (Koordinationszahl 6) sprunghaft erfolgt. Elemente, welche mit beiderlei Koordination auftreten, wie z. B. *Al*, zeigen sehr selten (*Al* möglicherweise im Andalusit) eine vermittelnde 5er-Umgebung. Die symmetrisch ausgezeichneten Zustände besitzen eben auch energetisch einen diskreten Charakter.

Diejenigen Teilchen, welche in den Zentren der zur Erzielung des *O*-Zusammenhangs mindestens notwendigen Polyeder liegen, sollen im Anschluß an die oben gebrauchte Bezeichnung als *B*-Teilchen bezeichnet werden; ein Teil derselben ist in den Silikaten definitionsgemäß *Si*. Nun verhält sich im Tetraeder $d_{\text{BO}} : d_{\text{O}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} : 1$, im Oktaeder $d_{\text{BO}} : d_{\text{O}} = \frac{1}{2} \sqrt{2} : 1$. Bei gleichem d_{O} gilt somit für d_{BO} (Tetraeder) : d_{BO} (Oktaeder) = 1 : 1,455. Nehmen wir für d_{SiO} eine Variation an von 1,5 bis 1,8 Å, so würde das für die oktaedrischen Polyeder d_{BO} -Abstände von 1,73—2,08 Å ergeben. Bei streng einparametrigem *O*-Zusammenhang und reiner Tetraeder- bis Oktaederstruktur können somit die *Si* ersetzenden *B*-Atome nur solche sein mit möglichen Sauerstoffabständen von 1,5 — etwa 2,4 Å. Unter den an sich elektropositiv sich verhaltenden Elementen sind dies nach bisheriger Erfahrung in erster Linie: *Be*, *Ge*, *Al*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Mg*, *Cu*, *Zn*, evtl. *Li*, *Ti*, *V*, *Cr*, *Mn*, *Ga*, *Nb*, *Ta*, Platinelemente, *P*, *As*, *Sb*, *W*, *Mo*, *Sc* mit im allgemeinen bereits etwas zu großen Abständen und *B* mit eher zu kleinem Abstand.

1) Es ist z. B. interessant zu sehen, wie Elemente mit der Koordinationszahl 8 in den Silikaten statt des ungünstigen Würfels doppelttetraedrische bzw. bisphenoidische *O*-Umgebung aufweisen (s. S. 224).

Unter den relativ häufigen Elementen des Magmas haben die Alkalien *Na* bis *Cs* im allgemeinen *O*-Abstände 2,3—3,1 Å, die Erdalkalien *Ca* bis *Ba* 2,3—2,8 Å. Natürlich wird der einparametrische *O*-Zusammenhang nicht streng gewahrt sein; doch ist kaum anzunehmen, daß Abweichungen, wie sie bei streng tetraedrischem oder oktaedrisch-tetraedrischem Aufbau bei *Na*, *K*, *Ca* auftreten müßten, für den Kristallbau noch günstig wären¹⁾. Derartige Kationen werden sich daher gewissermaßen in »Hohlräumen« außerhalb des maßgebenden BO_x -Teilgerüsts vorfinden. Auf Grund dieser Überlegungen lassen sich nun aber eine Reihe von Aussagen machen, die, wie wir sehen werden, gestatten, die Chemie der bevorzugten wasserfreien Silikate als typisches Beispiel stereochemischer Regelmäßigkeiten darzustellen.

A. Monomikte tetraedrische Teilgerüste BO_2 .

Damit gitterhafter, monomikter Zusammenhang entsteht, müssen sich an jeder Tetraederecke mindestens zwei Tetraeder berühren. Das BO_x -Teilgerüst muß somit so beschaffen sein, daß auf 2 *O* mindestens 1 *B* kommt, was der Zusammensetzung $[\text{BO}_2]$ entspricht. Sind es an jeder Ecke nur 2 Tetraeder, die sich berühren, so bleibt zudem die Koordinationszahl 4 um *B* in zweiter Sphäre gewahrt, was für *B* = *Si*, wie die SiO_2 -Strukturen zeigen, einigermaßen wesentlich ist.

Wäre *B* nur *Si*, so entstünde eine in sich neutrale SiO_2 -Struktur. In der Tat sind, wie wir sahen, bei höheren Temperaturen Quarz, α -Cristobalit, α -Tridymit monomikte Tetraederstrukturen. Sie stellen somit für die wasserfreien Silikate in gewissem Sinne Idealfälle für die Teilgerüste $[\text{BO}_2]$ dar, so daß wir mit W. L. Bragg von SiO_2 -ähnlichen, gitterhaften Strukturen sprechen können. Um aus einer SiO_2 -Struktur ein Silikat zu erzeugen, muß das Kation Si^{4+} durch geringerwertige Atome ersetzt werden. Es erhält dadurch das BO_2 -Gerüst eine negative Überschußladung im Betrag der durch diese Substitutionen des Si^{4+} nicht gedeckten positiven Valenzen. Diese wird durch den Einbau von Kationen (später als Kationen der Art *X* bezeichnet) außerhalb des BO_2 -Verbandes kompensiert²⁾. Als *B*-Atome kommen nur solche Atome in

1) Nach T. F. W. Barth und E. Posnjak (Z. Krist. 81, 376. 1931) gehört *Ca* in $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ zu den *B*-Elementen mit tetraedrischer *O*-Koordination (d_{CaO} wird zu 1,90 und 2,07 Å angegeben). Daß derartige Silikate relativ leicht zerlegt werden, ist eine Folge ihrer Struktur.

2) Eine andere Möglichkeit, das durch Eintritt anderswertiger *B*-Atome gestörte Valenzgleichgewicht wiederherzustellen, wäre der Einbau von einwertigen Anionen an Stelle der zweiwertigen *O*. Ein solcher Fall liegt im Topas vor, indem $\text{SiO}_4\text{F}_2\text{Al}_2$ sich als $\text{B}_3(\text{O}_4, \text{F}_2) = \text{BO}'_2$ auffassen läßt. Diese Möglichkeit soll in dessen hier nicht weiter verfolgt werden.

Frage, welche eine dem Si ähnliche Raumbeanspruchung besitzen, so daß in Annäherung der einparametrische Charakter des O -Gerüstes gewahrt bleibt. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Bildung der wasserfreien Silikate oft bei höherer Temperatur erfolgt, unsere Atomabstände aber sich auf Zimmertemperatur oder wenig darüber beziehen. Streng genommen müssen unserer Betrachtung die bei der Bildungstemperatur der wasserfreien Silikate herrschenden Abstands- und Anpassungsverhältnisse zugrunde gelegt werden. So zeigen die SiO_2 -Modifikationen mit ihrer ausgesprochen großen thermischen Dilatation im Verein mit dem relativ großen spezifischen Volumen von SiO_2 -Glas, daß der Abstand d_{SiO} mit steigender Temperatur anomal zunimmt. Demzufolge sind bei den Bildungstemperaturen wasserfreier Silikate ohne Zweifel Substitutionen möglich und zudem in einem höhern Maße wirksam, welche bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht oder nur beschränkt auftreten. Es bedingt dies, daß die Vertretungen des Si in einem etwas weiteren Rahmen erfolgen können, als der Vergleich der Abstände d_{BO} zunächst vermuten läßt. Lange bekannt und seit 1919 von Jakob und Niggli besonders betont ist der Umstand, daß in den Silikaten Al teilweise Si koordinativ ersetzen kann. Daß dies auch für Be gilt, hat F. Machatschki 1928 deutlich ausgesprochen. Er hat Tetraederstrukturen mit $B = Si, Al, Be$ »Feldspatstrukturen« genannt¹⁾. Der Ersatz des Si durch Ge , der, wie V. M. Goldschmidt dartat, von großer geochemischer Bedeutung ist, spielt für unsere Problemstellung keine Rolle, da nur durch Eintritt eines niedrigerwertigen Elementes aus SiO_2 -Strukturen Silikatstrukturen entstehen können.

Gleiches gilt für den nur in geringem Umfange und bei höheren Temperaturen möglichen Ersatz des Si^{4+} durch Ti^{4+2}). Auch Fe kann

1) F. Machatschki, Ctbl. Min. 1928, 97. Da die Beziehung zu den SiO_2 -Strukturen die ältere Erkenntnis ist und, wie Schiebold betont hat, die Bezeichnung Feldspattypus zu Mißverständnissen führt, wenn einmal allgemein von SiO_2 -artigen Strukturen, einmal von der speziellen Feldspatstruktur die Rede ist, soll der Name »Feldspatstruktur« hier nicht in diesem Sinne gebraucht werden. In seiner Monographie der Silikate hat W. L. Bragg, dessen Institut wir die Großzahl der Strukturbestimmungen an Silikaten verdanken, diese Art der Zusammenfassung von SiO_2 , Feldspäten, Beryll und Phenakit abgelehnt, indem konsequenterweise nicht nur Be , Al und B als Substituenten des Si unter teilweiser Erhaltung der Tetraederumgebung, sondern auch z. B. Mg , Zn hierfür in Frage kämen. Eine solche Ausdehnung des Begriffes der »silica-like structures« wird von ihm (ohne nähere Begründung) zurückgewiesen. Demgegenüber soll hier gezeigt werden, daß gerade die Ausdehnung des Begriffes für geochemische Probleme von Bedeutung ist.

2) Daß dieser, z. B. bei den Pyroxenen, auftreten muß, hat erst vor kurzem wieder T. F. W. Barth (N. Jb. Min. (A) 64, 217. 1931) gezeigt. Demgegenüber steht

(besonders in der dreiwertigen Form) bei hohen Temperaturen an Stelle von *Al* und infolgedessen auch von *Si* treten, wie die Synthese der Ferrifeldspäte zeigt. Die Entmischungen beweisen jedoch die Abhängigkeit dieser Ersatzmöglichkeit von der Temperatur. Elemente wie *Ga*, *Cu*, *Ni*, *Co*, *Zn*, meist auch *Mn*, sind an sich weniger wichtig. *Mg* tritt zwar hie und da unter dem Einfluß von Kationen, wie *Ca* in Silikaten, mit der Koordinationszahl 4 auf, jedoch behält es häufig die Koordinationszahl 6. Derartige ungewöhnliche Koordinationszahlen sind als reine Anpassungserscheinungen zu bewerten, die von Temperatur, Druck und den Nachbarbestandteilen abhängig sind. Es wird sozusagen zur Erzwingung eines möglichst einfachen, monomikten oder pseudomonomikten *O*-Zusammenhangs unter günstigen Umständen die Koordinationszahl 4 für *Al*, *Fe*, *Ti*, *Mg* usw. stabilisiert, obschon an sich die Koordinationszahl 6 gegenüber *O* für alle diese Elemente die bevorzugte ist. *B* hat an sich die bevorzugte Koordinationszahl 3; daß bei der Gegenwart von *Ca* in Silikaten zur Erzwingung eines relativ monomikten Aufbaues die Koordinationszahl 4 annehmen kann, zeigt der Danburit ($\text{Ca}[\text{Si}_2\text{B}_2\text{O}_8]$). Man kann eine Reihenfolge der Anpassungsfähigkeit der Elemente an die tetraedrische Sauerstoffumgebung in Silikaten feststellen. So ist bei gleichzeitiger Anwesenheit von *Be* und *Al*, *Be* das \mathfrak{B} -Element mit der Koordinationszahl 4, bei gleichzeitiger Anwesenheit von *Mg* und *Al* übernimmt zunächst *Al* die Rolle des \mathfrak{B} -Elementes, teils mit tetraedrischer, teils mit oktaedrischer Umgebung. Ausgesprochen tetraedrisches Baumotiv um *Al* findet man zudem nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von abstandsgrößen Kationen wie *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*, *Ca*, *Sr*, *Ba*.

Die Kationen (wie *Ca*, *Na*, *K*), deren Abstände Sauerstoff gegenüber im allgemeinen wesentlich größer sind als d_{SiO} , die somit normalerweise mit *Si* und *O* weder einen tetraedrischen noch einen einfachen tetraedrisch-oktaedrischen Zusammenhang ergeben, sollen \mathfrak{A} -Elemente genannt werden. Sind mehr \mathfrak{B} -Elemente vorhanden, als dem für monomikte Gitterstruktur notwendigen Verhältnis $\mathfrak{B} : \text{O} = 1 : 2$ entspricht, so nennen wir die »überschüssigen« \mathfrak{B} -Elemente \mathfrak{B}' -Elemente. Es wird sich übrigens zeigen, daß in diesen Fällen unter Berücksichtigung von \mathfrak{B} und \mathfrak{B}' zumeist ein polymiktes Haufwerk entsteht, da $\mathfrak{B} : \text{O} = 1 : 2$ hinreichend notwendig und offenbar auch ausgezeichnet nur für gitter-

allerdings der Ausspruch V. M. Goldschmidts, daß dies niemals der Fall sei (Fortschr. Krist. 15, 119. 1931). Es wird wohl zu wenig beachtet, wie die Mischbarkeit durch Atomersatz eine Funktion der Temperatur ist. Bei vielen, besonders bei den wasserhaltigen Silikaten ersetzt, wie F. Machatschki betont hat, *Ti* das *Mg*; das schließt jedoch die andere Möglichkeit unter anderen Bedingungen nicht aus.

haften Zusammenhang bei monomiktem, tetraedrischem Teilgerüst ist. An sich könnte der Ersatz des Si durch ihm strukturell äquivalente Atome, ohne den Idealbauplan zu berühren, zahlenmäßig beliebig erfolgen im Sinne einer Formulierung $\mathfrak{B} = (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Be, B)$. Die Erfahrung an natürlich gefundenen wie an künstlich hergestellten Silikaten zeigt jedoch, daß im großen der Ersatz einfacher, rationaler Bruchteile des Si durch ihm isomorphe Elemente bevorzugt wird, fernerhin, daß der Ersatz des Si durch diese Elemente eine obere Grenze aufweist, an welche die Stabilität des $\mathfrak{B}O_2$ -Gerüsts für bestimmte Temperaturen gebunden zu sein scheint.

Für den hauptsächlichsten Fall der Si -Vertretung, nämlich denjenigen durch Al , gilt beispielsweise, daß bei den Bildungstemperaturen wasserfreier magmatischer Silikate nicht mehr als die Hälfte der Si -Atome durch Al in echt tetraedrischer Umgebung ersetzt werden kann. Geometrisch läßt sich dieser Befund vielleicht dahin interpretieren, daß keine Berührung zweier Tetraeder AlO_4 stattfinden darf, indem die Viererkoordination des Al gleichsam erst durch die vier an ein AlO_4 -Tetraeder anschließenden SiO_4 -Tetraeder gesichert wird¹⁾. Bei noch höheren Temperaturen braucht diese Grenze nicht mehr zu gelten, indem die Abstände d_{AlO} und d_{SiO} eine Angleichung erfahren haben²⁾. Die einfachen, rationalen Zahlenverhältnisse unter den Si -Substituenten sind natürlich stets nur relativ erfüllt und als Näherungsgesetze aufzufassen³⁾. Es ist aber außerhalb jeden Zweifels, daß eine

1) In allen Alumosilikaten trifft, soweit bisher Strukturuntersuchungen vorliegen, diese Verteilung der Al im $\mathfrak{B}O_2$ -Gitter zu, ausgenommen bei den Feldspäten, wo nach E. Schiebold (N. Jb. Min. Abt. A/B 64, 251. 1931) AlO_4 -Tetraeder aneinander stoßen würden. Es ist nach den bisher publizierten Daten der Strukturbestimmung an den Feldspäten nicht einzusehen, weshalb eine solche Berührung sich nicht vermeiden ließe. Da die Verteilung der Si und Al sich in den Intensitäten kaum erkennen lassen wird, dürfte eine entsprechende Umordnung der Al - und Si -Schwerpunkte mit den experimentellen Befunden ebenso sehr in Einklang stehen, wie die von Schiebold vorgeschlagene Verteilung.

2) Vielleicht gilt dies für die kubische Verbindung $[SiAl_3O_6]K_3$, die nur synthetisch bekannt ist.

3) Hinsichtlich der Schwankungen in den Analysenwerten gegenüber den idealen Zahlenbeziehungen ist zu beachten, daß beim Atomersatz in Kristallstrukturen ganz allgemein zwischen zwei graduell verschieden gearteten Fällen zu unterscheiden ist. Immer ist anscheinend die Möglichkeit von Substitutionen in geringem Ausmaße vorhanden, welche nicht durch die allgemeinen kristallchemischen Überlegungen erfaßt werden, sondern am ehesten als Adsorptionserscheinungen von Fremdatomen an inneren Oberflächen der Struktur, gegeben durch die bei der Bildung eines Kristalls herrschenden Konzentrationen an solchen der Struktur

Tendenz zu einem möglichst einfachen, rationalen Ersatz besteht, d. h. zu einer möglichst kurzperiodischen Struktur hinsichtlich des Einbaus der Kationen \mathcal{A} . Vollständig beliebiger Ersatz des Si würde ja eine einfache Periodizität der Gesamtstruktur verunmöglichen.

Die Stabilität eines BO_2 -Gitters wird wegen des anomalen Abstandes d_{SiO} bei tieferen Temperaturen einen größeren Si -Gehalt voraussetzen als bei höheren Temperaturen, mit anderen Worten: die weitgehend substituierten BO_2 -Verbindungen sind nur bei höheren Temperaturen wirklich stabil und fallen mit sinkender Temperatur leichter der Zersetzung anheim als die Si -reicheren BO_2 -Verbindungen. So haben die Si -ärmeren Feldspatvertreter und die Olivine wohl höhere Schmelzpunkte als die oft inkongruent schmelzenden Feldspäte und Pyroxene; sie werden jedoch viel leichter hydrothermal und verwitterungsartig zersetzt als letztere.

Die monomikten Idealbaupläne BO_2 sind geometrisch als Verbindungen \mathcal{AB}_2 aufzufassen, und es müßten sich nach analogen Gesichtspunkten wie dort die ausgezeichneten Fälle deduktiv finden lassen. Es fragt sich zunächst, inwieweit die früher gegebene Ableitung der ausgezeichneten Kristallstrukturen \mathcal{AB}_2 die BO_2 -Gerüste mitumfaßt. Dabei ist folgendes zu beachten: Der zur Neutralisation des BO_2 -Gitters notwendige Einbau der Kationen \mathcal{A} wird relativ weitmaschige Anordnungen BO_2 mit Hohlräumen in bestimmter Anzahl und möglichst symmetrischer Wiederholung voraussetzen, so daß unter den Verbindungen \mathcal{AB}_2 nur jene in Frage kommen, die geeignete Plätze zur Aufnahme der großen Kationen \mathcal{A} besitzen. Dies ist bei SiO_2 -Modifikationen α -Cristobalit und α -Tridymit, den locker gebauten SiO_2 -Strukturen höherer Temperatur, der Fall, und in der Tat sind diese beiden Strukturen als Gitterträger BO_2 in Silikaten gefunden worden. Die Tetraederverbindungen BO_2 werden jedoch nicht immer so einfach sein und in einfachster Beziehung zur Gesamtsymmetrie stehen (d. h. die Symmetrierichtungen der Tetraeder werden nicht mehr den makroskopischen gleichwertigen Symmetrierichtungen parallel gehen), da der Einbau der Kationen \mathcal{A} die Gesamt-

fremden Atomen, zu deuten sind. Demgegenüber ist die echte Vertretung von Atomen durch ihnen strukturell äquivalente eine viel tiefer greifende, im Wesen einer Struktur liegende Erscheinung. Diese letztere Art des Atomersatzes, der den allgemeinen Gesetzen der Kristallchemie unterworfen ist, kann in unseren Überlegungen allein berücksichtigt werden. Möglicherweise sind auch die Schwankungen um die einfach rationalen Zahlenwerte in den analytischen Daten auf die erstgenannte Art des Atomersatzes zurückzuführen und daher als eine Erscheinung außerhalb des eigentlichen Rahmens der Kristallchemie zu bewerten.

struktur beeinflussen muß. Daher gibt es in Silikaten auch neue BO_2 -Verbindungen.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen läßt sich, soweit monomikte BO_2 -Gerüste in Frage kommen, das Selektionsprinzip der gesteinsbildenden wasserfreien Silikate verstehen. Abgesehen von den oben bereits erwähnten Stabilitätsbeziehungen hinsichtlich der Temperatur gilt folgendes: Der monomikte Idealplan als solcher legt die Gesamtzahl der B-Atome als mindestens halbe Zahl der O-Atome fest. Silikate, welche neben Si nur Kationen der Gruppe A enthalten, so daß $B = \text{Si}$ kleiner als $\frac{1}{2}O$ ist, können nicht dem eigentlichen Idealtyp angehören. Es muß also bei der Herrschaft des oben ausgesprochenen Prinzips eine Vormacht der hinsichtlich der Elemente A und B gemischten Silikate gegenüber Silikaten mit A-Elementen allein existieren. Das ist in der Tat das wichtigste Selektionsprinzip, der wasserfreien gesteinsbildenden Silikate. So wissen wir, daß aus dem komplexen Magma normalerweise nicht reine Alkalisilikate oder reine Ca-Silikate auskristallisieren, sondern Silikate, die neben Na, K oder Ca mindestens noch so viel Al, Mg oder Fe enthalten, daß $\text{Si} + \text{Al} + \text{Mg} + \text{Fe} \geq \frac{1}{2}O$, oft $= \frac{1}{2}O$ ist.

Alle gesteinsbildend wichtigen wasserfreien Alkalisilikate sind Alkalialumosilikate (oder Alkaliferrisilikate). Aus dem Magma auskristallisierende Ca-Silikate sind Ca-Alumosilikate, wie die Plagioklase oder Ca-Mg-Fe-Silikate mit $\text{Si} + \text{Mg} + \text{Fe} \geq \frac{1}{2}O$, wie Monticellit und Pyroxene. Die Melilithe enthalten neben Ca gleichfalls Mg und Al und werden später eingehender betrachtet.

Die Systematik der Alumosilikate ergibt sich wie folgt:

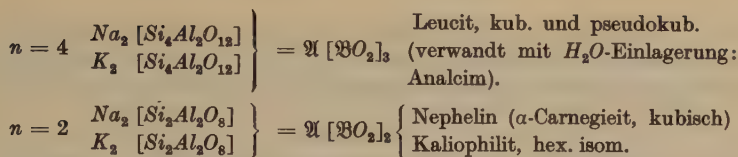
Beim Ersatz des Si durch Al ist der Gitterträger: $(\text{Si}_n\text{Al}_m)\text{O}_{2(n+m)}$. Die Überschußladung = $-m$. Sie sei abgesättigt durch $\frac{m}{w}$ Atome A der Wertigkeit w .

Dazu gehören alle wichtigen magmatischen Alkalialumosilikate. Allgemeine Formel¹⁾: $A_2^{+1}[\text{Si}_n\text{Al}_m\text{O}_{2n+4}]$ (n an sich eine beliebige, positive Zahl). Es muß somit das Verhältnis Alkalien zu Al = 1 : 4 sein.

Realisiert sind jedoch nur die Fälle mit den einfachsten, ganzzahligen n , nämlich als gesteinsbildende Na- und K-Mineralien.

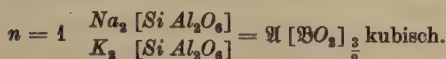
$$n = 6 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Na}_3 [\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}] \\ \text{K}_2 [\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}] \end{array} \right\} = \text{A} [\text{BO}_2]_4 \quad \text{Alkalifeldspäte, pseudokubisch.}$$

1) Einzelne Li-Al-Silikate (z. B. Eukryptit) scheinen gleichfalls hierher zu gehören, doch kann sich Li offenbar auch als B- bzw. B'-Element betätigen. Im Petalit $\text{Li}_2[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}] = ?\text{A} [\text{BO}_2]_5$ wäre $n = 8$.



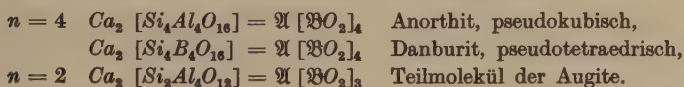
In gewissen Molekülen tritt ein Teil des *Al* bereits aus dem Tetraederverband in den Oktaederverband über als Teilmoleküle der Pyroxene.

Nur synthetisch bei $T > 1400^\circ$



SiO₂-artige Strukturen sind nachgewiesen für Nephelin, Kaliophilit, α -Carnegieit und die Alkalifeldspäte, morphologisch sehr wahrscheinlich für Leucit, möglich für die übrigen genannten Verbindungen (s. die Tabelle der Molekularvolumina S. 232). Das \mathfrak{BO}_2 -Gerüst ist im Nephelin dasjenige der α -Tridymitstruktur, im α -Carnegieit jenes der α -Cristobalitstruktur. Normalerweise hat die Substitution *Si* durch *Al* beim Verhältnis *Si* : *Al* = 1 : 1 eine obere Grenze.

Von Kalk-Alumo und -Borsilikaten sind verwirklicht:



Immer ist *Ca* : *Al* = 1 : 2.

Für die beiden Fälle mit $n = 4$ ist *SiO₂*-artiger Aufbau erwiesen. Im Falle $n = 2$, der eine Substitution des *Si* durch *Al* über das Grenzverhältnis 1 : 1 aufweist, ist ein rein tetraedrischer \mathfrak{BO}_2 -Zusammenhang nicht mehr möglich; die Hälfte der *Al* tritt, wie später erläutert, unter möglichster Wahrung eines einparametrischen *O*-Verbandes aus dem reinen \mathfrak{BO}_4 -Tetraedergerüst heraus im Sinne der Formel: $A \{[\mathfrak{BO}_2] [\mathfrak{BO}_2]_2\}$. Es ist somit die Begrenztheit des *Si*-Ersatzes durch *Al*, welche das Fehlen eines dem Leucit und Nephelin im Verhältnis *A* : \mathfrak{B} analogen *Ca-Al*-Silikates zur Folge hat.

Allgemein gilt für die genannten Alumosilikate, daß in einzelne \mathfrak{BO}_2 -Gerüste nur \mathfrak{A} -Kationen über einer gewissen Größe aufgenommen werden, da offenbar kleinere \mathfrak{A} mit stärkerer Feldwirkung den Tetraederverband \mathfrak{BO}_2 zu stark stören würden. Der Abstand der Kationen \mathfrak{A} zu den *O*-Atomen spielt nicht die Rolle einer Minimalgröße, sondern die Hohlräume müssen $d_{\mathfrak{AO}}$ möglichst nahe angepaßt sein, um so auch die \mathfrak{A} -Atome in möglichst dichte Packung zu den *O*-Atomen zu bringen. Die \mathfrak{A} -Kationen vermögen zwar nur als sekundäre Koordinationszentren zu wirken, was deutlich aus dem unselbständigen Charakter ihres Nachbarschaftsbildes folgt, das durch die benachbarten \mathfrak{B} (bzw. \mathfrak{B}')-Atome und nicht durch die \mathfrak{A} im wesentlichen bedingt wird. Die Zahl der zum gitterhaften *O*-Gerüst notwendigen Polyeder entspricht daher meistens der Zahl hochsymmetrischer Polyeder in der Gesamtheit der *O*-Polyeder um die Kationen einer Silikatstruktur, woraus die primäre Bedeutung der \mathfrak{BO}_4 -Tetraeder und \mathfrak{BO}_6 -Oktaeder (wohl gleichzeitig als die in den Silikatschmelzen vorgebildeten Komplexeinheiten aufzufassen) deutlich hervorgeht. Die \mathfrak{A} -Atome als sekundär eingelagerte Kationen unterscheiden sich wesentlich von den \mathfrak{B}' -Atomen, welche noch deutlich als aktive Koordinationsstellen wirken, so daß die Zahl der vorhandenen hochsymmetrischen Polyeder

größer als die zur Erreichung eines gitterhaften Zusammenhanges notwendige Zahl wird. In Tabelle II sind für eine Reihe von \mathcal{A} -Atomen die Koordinationsverhältnisse zusammengestellt, um ihren sekundären Charakter hervortreten zu lassen.

Tabelle II.

Nachbarschaftsbilder erster Sphäre um Kationen \mathcal{A} in wasserfreien Silikaten.

	Koordinations- zahl	Art der O-Umgebung um \mathcal{A}
<i>Ca</i> in Granat	8	Zwei sich durchdringende Tetraeder, durch kleine Verschiebungen aus dem Hexaederschema ableitbar.
<i>Ca</i> in Diopsid	8	
<i>Ca</i> in Titanit	7	Sechs O einigermaßen oktaedrisch.
<i>Ca</i> in Melilith	8	Deformiertes, tetragonales Trapezeder.
<i>Na</i> in α -Carnegieit	12	Deformierte Kombination zweier Tetraeder, wo (111) Sechsecke, (111) Dreiecke.
<i>Na</i> in Sodalith	3 + 3 + 1	Def. hexagonale Pyramide aus 6 O + 1 Cl

Die Symmetrie eines SiO_2 -Gerüsts kann auch derart sein, daß zu ihrer Erhaltung eine größere Anzahl Kationen \mathcal{A} eingebaut werden muß, als zur Neutralisierung des SiO_2 -Gitters notwendig wäre. Oder es kann die Substitution des Si durch ihm äquivalente Elemente die zulässige obere Grenze erreicht haben, die herrschenden Konzentrationen an Kationen \mathcal{A} aber eine weitere Aufnahme solcher, über die zur Kompensation der O-Valenzen hinausgehende begünstigen. Dann resultiert durch diese zusätzliche Einlagerung von Kationen \mathcal{A} ein Überschuß an positiven Valenzen, welcher seinerseits durch die Aufnahme von Anionen \mathcal{Y} in das $\mathcal{A}_n[\text{SiO}_2]_m$ -Gebäude an geeigneten Plätzen kompensiert werden muß. Dieser Einlagerung liegt, wie bereits dem Einbau der Kationen \mathcal{A} , dasselbe Prinzip — in das Wesen der Kristallstruktur übertragen — wie der Doppelsalzbildung zugrunde, wo auf dem Wege über die höhere Koordinationszahl eine höher symmetrische und gleichmäßiger besetzte Nachbarschaft um die Zentralatome erreicht wird¹⁾. Eine wichtige Erkenntnis der Silikatchemie wird so verständlich: Die magmatischen oder wenigstens für hohe Temperatur charakte-

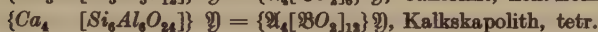
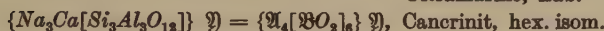
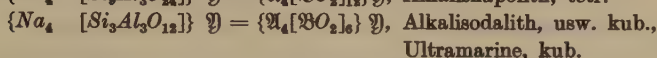
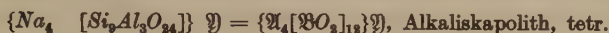
1) Es sind die \mathcal{A} -Elemente auch diejenigen, welche leicht ausgetauscht werden.

2) Unter Umständen kann trotz des Einbaus der Kationen \mathcal{A} bzw. der Kationen \mathcal{A} und der Anionen \mathcal{Y} das Valenzgleichgewicht noch nicht hergestellt sein. In solchen Fällen scheint die Neutralisierung der Struktur durch Einlagerung von H^+ unter Bildung von (OH)-Gruppen erreicht zu werden. Möglicherweise liegt hierin jedoch ein sekundärer Effekt, indem die Struktur zunächst, ohne in sich neutral zu sein, besteht, die beginnende Zersetzung hingegen zuerst an diesen Stellen unzureichender Stabilität einsetzt. S. Fußnote S. 235.

ristischen Doppelsalze der Sodalith-Nosean-Hauyn-Cancrinit und der Skapolithreihe sind nicht trotz, sondern gerade wegen ihrer scheinbaren Komplexität hochsymmetrisch. In solchen BO_2 -Gerüsten wird der lockere Aufbau besonders deutlich sein müssen, indem hier gleichsam zwei Sphären in dessen Hohlräume einzufügen sind. Eine später zu erwähnende Tabelle der Molekularvolumina läßt dies erkennen.

Bei diesen »Doppelsalzen« ist der Gitterträger wiederum $(\text{Si}_n\text{Al}_m)\text{O}_{2(n+m)}$. Die Überschußladung = $-m$ ist jedoch abgesättigt durch $\frac{m}{w}$ Atome \mathfrak{A} der Wertigkeit w . Zahl der Atome $\mathfrak{A} = z$, Überschußladung $w\left(z - \frac{m}{w}\right)$, abgesättigt durch Anionen \mathfrak{Y} .

An die Alumosilikate anschließend sind als hierhergehörig zu betrachten:



Auf diese Weise ist es möglich, *Na*-, *Ca*-Alumosilikate mit *Na* bzw. $2\text{Ca} > \text{Al}$ zu bilden. Für alle wesentlichen Glieder der Alumosilikatgruppe ist die Art der Elemente \mathfrak{A} eine sehr charakteristische: Als \mathfrak{A}^{1+} treten nur *Na*, *K*, *Cs* und *Rb*, als \mathfrak{A}^{2+} nur *Ca*, *Ba* und *Sr* auf, während *Li* bzw. *Mg*, *Fe*, *Ti* usw. fehlen. Abweichungen von den einfachen Formeln sind für Alumosilikatanalysen mehrfach festgestellt worden¹⁾. Im Falle der Feldspäte sind Abweichungen im Sinne eines zu großen *Si*-Gehaltes neben zu kleinem *Al*- und \mathfrak{A} -Gehalt bei normaler Zahl der \mathfrak{B} -Atome oder eines zu kleinen *Si*-Gehaltes neben zu großem *Al*- und \mathfrak{A} -Gehalt bei normaler Zahl der \mathfrak{B} -Atome leicht verständlich²⁾. Komplexer ist der Fall, welcher an neuen Analysen wasserfreier Feldspäte häufig festgestellt wird: Bei zu großer Anzahl von \mathfrak{B} -Atomen ist die Zahl der *Al*-Atome zu groß, während die Zahl der *Si*- und der \mathfrak{A} -Atome zu klein ausfällt³⁾.

Alle Silikate mit monomiktem oder pseudomonomiktem gitterartigem BO_2 -Gerüst gehören wie Quarz, Cristobalit und Tridymit morphologisch den isometrischen Typen an, kristalloptisch den Typen mit relativ geringer Doppelbrechung. Nach den 1926 erläuterten Prinzipien muß dies so sein. Aus den morphologischen Erscheinungen konnte ja schon damals eine gitterartige Struktur vorausgesagt werden (Lehrbuch der Mineralogie II. 1926).

Kubisch oder pseudokubisch sind Cristobalit, die Feldspäte, Leucit, Nosean, Hauyn, Sodalith, nur die Skapolithe neigen etwas zum stengeligen, tetragonalen Typus. Hexagonal isometrisch sind Quarz, Tridymit, die Nepheline, die Cancrinit-mineralien.

1) S. z. B. J. Jakob, Schweiz. Min. Mitt. 7, 314. 1927.

2) Z. B. an Adular vom Gotthard: $\mathfrak{B} = \text{Si} + \text{Al} = 0,8792$ statt $0,8796$, $\text{Si} = 0,6624$ statt $0,6597$, $\text{Al} = 0,2168$ statt $0,2199$, $\mathfrak{A} = 0,2148$ statt $0,2199$.

3) Ebenfalls an Adular vom Gotthard: $\mathfrak{B} = \text{Si} + \text{Al} = 100,39$ statt $100,19$, $\text{Si} = 74,73$ statt $75,14$, $\text{Al} = 25,66$ statt $25,05$, $\mathfrak{A} = 24,88$ statt $25,05$.

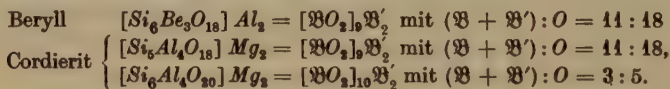
B. Monomikte Gerüste $\text{BO}_2\text{B}'_x$, polymikte Gerüste $\text{BO}_2\text{B}'_x$ und polymikte Gerüste $(\text{B}', \text{B})\text{O}_2$.

Dem Idealfall des monomikten Gitterträgers BO_2 läßt sich eine Reihe von Fällen zusammengesetzter Gitterträger gegenüberstellen. Auch unter diesen herrschen auffallende Selektionsprinzipien, wie aus der nachfolgenden Charakteristik hervorgeht. Im Anschluß an den monomikt-tetraedrischen Gitterträger BO_2 findet man in den wasserfreien Silikaten die folgenden Typen realisiert:

1. In eine Struktur mit einem rein tetraedrischen Gitterträger BO_2 werden weitere Atome B' mit $d_{\text{B}'\text{O}} \cong d_{\text{SiO}}$ eingebaut, so daß $(\text{B} + \text{B}') : \text{O} \geq 1 : 2$ wird. Dabei sind folgende Unterfälle zu unterscheiden:

α) Die Atome B' haben bezüglich O wie die Atome B die Koordinationszahl 4 bei tetraedrischem Nachbarschaftsbild. Der monomikte Charakter der Struktur bleibt erhalten; neu ist gegenüber dem Idealfall lediglich, daß zum mindesten an einzelnen Tetraederecken mehr als zwei Tetraeder zusammenstoßen. Voraussetzung zu diesem Bauplan ist $d_{\text{B}'\text{O}}$ sehr nahe gleich oder identisch mit d_{BO} , wie im Phenakit mit $\text{B}' = \text{B}$ (*Be*), Willemit mit $\text{B}' = \text{B}$ (*Zn*). Die Unterscheidung B' und B ist rein formal, wird aber im Falle des Trimerits wesentlich, wo unter Deformation an Stelle der B' -Atome solche der Art A wie *Ca*, *Mn*, *Fe* treten.

β) Die Atome B' haben bezüglich O die Koordinationszahl 6, bei oktaedrischer Umgebung, unterscheiden sich hierin also von den Atomen B , während $d_{\text{B}'\text{O}}$ nahe d_{BO} liegt. Die B' -Atome spielen die Rolle von Kationen A , scheinen aber in Anbetracht ihres hochsymmetrischen Nachbarschaftsbildes noch als aktive Koordinationszentren zu wirken. Hierher gehören:



Es ist typisch, daß Cordierit mit d_{MgO} unähnlicher gegen d_{SiO} als d_{AlO} nur pseudo-hexagonal isometrisch kristallisiert, Beryll hexagonal isometrisch.

2. Der monomikte Bauplan $[\text{BO}_2]$ wird verlassen, wobei jedoch ein Teil des $\text{B} + \text{B}'$ noch deutlich das Bestreben zeigt, *Si* auch koordinativ zu vertreten (tetraedrische Umgebung oder Koordinationszahl 5 als Übergangszahl zu 6). Daß es (besonders dann, wenn das Verhältnis $(\text{B} + \text{B}') : \text{O}$ bei $\text{B} = \text{B}'$ kein einfaches ist) geometrisch verschiedene, gitterenergetisch voneinander wenig verschiedene Anpassungsmöglichkeiten gibt, zeigen die verschiedenen Modifi-

kationen (Al_2Si) O_5 und das variable Verhältnis $Al:Si$ in der Sillimanit-Mullitkonfiguration.

Im Sillimanit ist die Hälfte der Al tetraedrisch, die andere Hälfte der Al oktaedrisch von O umgeben; wie in den eigentlichen $\mathfrak{B}O_2$ -Gerüsten berühren sich maximal zwei Tetraeder, und zwar stoßen wie bei den Alumosilikaten nie zwei AlO_4 - bzw. SiO_4 -Tetraeder zusammen. Im Andalusit sind um die Hälfte der Al 5 O -Atome gruppiert, während die andere Hälfte Al 6 O als Nachbarn besitzt. Auch hier gelten analoge Verteilungsgesetze der Al und Si wie beim Sillimanit. Beide Modifikationen zeigen morphologisch schon deutliche Abweichungen vom ideal isometrischen Charakter. Bei der Modifikation, die für die niedrigsten Temperaturen charakteristisch ist, dem Disthen, vermag (wie zu erwarten) Al nicht mehr die Koordinationszahl 4 des Si anzunehmen, alles Al ist oktaedrisch von O umgeben, die SiO_4 -Tetraeder berühren sich nicht.

Man hat daher in diesen Fällen etwa von SiO_4 -Gruppen gesprochen, und wir müssen hier auf eine Erscheinung aufmerksam machen, die eine Ursache für die verschiedenen Darstellungsweisen der Silikatchemie ist. Allgemein wird der Einbau der Substituenten des Si in $\mathfrak{B}O_2$ - oder \mathfrak{B}_nO_m -Gitter — wie aus den vorhandenen oder doch entschieden angestrebten einfachen rationalen Verhältnissen hervorgeht, in welchen die \mathfrak{B} -Atome untereinander stehen — nicht beliebig statistisch sein. Es werden dabei vermutlich weniger möglichst symmetriegerechte als möglichst gleichmäßige Verteilungen im Polyederverband aufgesucht (wie dies mehrfach hinsichtlich der Verteilung der AlO_4 -Tetraeder unter die SiO_4 -Tetraeder betont wurde). Wenn auch zur Zeit bei (Si, Al) O_2 -Gerüsten kein Mittel besteht (ausgenommen etwa das der Überstrukturlinien), den Symmetriegrad der Verteilung der \mathfrak{B} -Atome im $\mathfrak{B}O_2$ -Gerüst festzustellen, so folgt die Regelmäßigkeit der Verteilung dieser deutlich aus den obengenannten Strukturen und den Fällen, da von Si abweichende Atome \mathfrak{B} in den $\mathfrak{B}O_2$ -Verband treten und deutliche Deformationen, die symmetriegerecht und möglichst kurzperiodisch angeordnet erscheinen, bedingen. Bei diesen Deformationen macht man die allgemeine Feststellung, daß SiO_4 -Tetraeder Unterverbände bilden (z. B. bei Beryll Si_6O_{18} -Ringe), oder daß der monomikte Charakter des reinen Tetraederverbandes verlorengeht, und polymikte O -Gruppierungen — in der Regel gemischte Tetraeder-Oktaederverbände — auftreten, ohne daß jedoch der einparametrische Zusammenhang des O -Gitters wesentlich gestört würde, wie dies nach den eingangs angestellten Überlegungen auch durchaus zu erwarten ist (wachsendes $d_{\mathfrak{B}O}$ für einzelne \mathfrak{B} -Atome macht d_o der zugehörigen O -Tetraeder zu groß, hingegen d_o entsprechender Oktaeder gleich groß wie d_o der SiO_4 -Tetraeder). Die Bildung von aus undeformierten, nahezu regulär bleibenden SiO_4 -Tetraedern bestehenden Tetraedergruppen, -ringen, -ketten und -netzen tritt ein, ohne daß innerhalb dieser Teilstücke des $\mathfrak{B}O_2$ -Gitters oder des polymikten Haufwerkes ein wesentlich anderer Abstand d_o herrschen würde als im restlichen Verband. Diese rein silikatischen Gebilde aus SiO_4 -Tetraedern besitzen daher keine engere topologische Selbständigkeit, sondern sind Untergruppen des »Gesamtanionengerüsts«; sie stellen nicht den integrierenden Bestandteil des Strukturplanes dar, wie aus der noch engen Verwandtschaft in Morphologie und Optik unter Silikaten beiderlei Art hervorgeht. In diesem Sinne hatte Bragg recht, daß man die »Feldspatstrukturen Machatschikis« nicht als isolierten Sonderfall herausgreifen dürfe; aber trotz der hier

nun deutlich gewordenen Zweiteilung der \mathfrak{B} -Elemente nach ihrer Koordinationszahl sind die betreffenden Strukturen nach wie vor typische Vertreter der II. Hauptgruppe anorganischer Verbindungen, indem beispielsweise trotz des Auftretens selbständiger SiO_4 -Radikale der gitterhafte O -Verband erhalten bleibt, und damit der Gegensatz zu den normalen, ionenartig zusammengesetzten Oxysalzen weiterhin besteht.

Aus diesem Grunde darf unserer Meinung nach eine Klassifikation der Silikate auch nicht als Obereinteilung die Existenz von Si_nO_m -Gruppen, entsprechenden Ringen, Ketten und Netzen benutzen, wie dies in den neuen Vorschlägen zur Systematik der Silikate durch W. L. Bragg¹⁾ und St. v. N  ray-Szab  ²⁾ geschieht; denn es wird dabei als charakterisierendes Merkmal ein nicht wesentlicher Zug der Silikatstrukturen verwendet, der sich erst zur Unterklassifikation benutzen lässt. Die allzu starke Betonung der SiO -Zusammenhänge an Stelle der \mathfrak{BO} -Verbände verwischt die tatsächliche Vorherrschaft des Idealbauplanes wasserfreier Silikate und trennt die Silikate mehr als notwendig von den ihnen im Grunde nahe verwandten Verbindungen, wie den Aluminaten, Niobaten, Tantalaten, Sulfosalzen usw. Die weitgehende Vorzugsstellung des Idealfalles erhellt auch aus der Tatsache, daß neben dem Verhältnis $\mathfrak{B} : O = 1 : 2$ nur Quotienten $\mathfrak{B} : O$ häufig auftreten, welche dem Verhältnis $1 : 2$ nahe benachbart sind, wie etwa $3 : 7 = 1 : 2,33$ im Falle der Melilithe oder $3 : 5 = 1 : 1,66$ bei den Al_2SiO_5 -Mineralien. Es ist in einem solchen Falle ein Ausgleich zwischen möglichst einfachem, und gleichzeitig $1 : 2$ möglichst benachbartem Verhältnis $\mathfrak{B} : O$ offensichtlich. Wie wir zeigen werden, ist indessen bei den hydroxylhaltigen Silikaten und wohl auch bei seltenen Silikaten der Pegmatite eine Absonderung des echt silikatischen Anteils der Struktur am Platze, der seinerseits möglicherweise mit SiO_4 -Verbänden, wie sie als Teilstücke in den wasserfreien Strukturen auftreten, in enger Beziehung stehen kann. Indessen darf man die Stabilität der gitterhaften Verbände in den wasserfreien Silikaten nicht ohne weiteres mit den netz- und kettenartigen Zusammenhängen in den hydroxylhaltigen Silikaten vergleichen. Der Netzzusammenhang Si_2O_6 ist erst unter Einwirkung der stark polarisierenden OH -Ionen stabiler als ein $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_3$ -Gitter oder gar ein Gitter Si_2O_6 ³⁾.

3. Wie Diathen erkennen lässt, tritt bei einem Überschuß ($\mathfrak{B} + \mathfrak{B}'$)   ber $\frac{1}{2}O$ auch die gemischt tetraedrisch-oktaedrische Struktur auf; dann ist folgendes zu beachten. Das Verhältnis $\mathfrak{B} : O = 1 : 2$ war für \mathfrak{B} das minimale bei tetraedrischem, gitterhaftem Zusammenhang. Sobald ein Teil der Polyeder des Hauptger  stes Oktaeder sind, ist diese Verhältniszahl keine Minimalbedingung mehr. Wären alle Polyeder Oktaeder und würden zur Erzielung des gitterhaften Zusammenhangs (wie beim TiO_3 -Gerüst des Perowskites⁴⁾) an jeder Ecke

1) W. L. Bragg, Z. Krist. 74, 237. 1930.

2) St. v. N  ray-Szab  , Z. physik. Chem. (B) 9, 356. 1930.

3) S. dazu F. Laves, Z. Krist. 82, 1. 1932.

4) P. Niggli, Z. Krist. 75, 502. 1930.

nur zwei Oktaeder zusammenstoßen, so würde ja das Verhältnis $\mathfrak{B}:O = 1:3$ resultieren. Es können jetzt auch gitterartige Zusammenhänge resultieren mit $\mathfrak{B}:O$ zwischen $1:2$ und $1:3$, z. B. mit $\mathfrak{B}:O = 5:12^1$). Andererseits ist nun auch die Ecken- und Kantenberührung mehrerer Oktaeder zu erwarten, da die Abstände der Oktaederschwerpunkte in anderer Beziehung zur Kantenlänge des Oktaeders stehen als die Abstände der Tetraederschwerpunkte zur Kantenlänge der Tetraeder.

Während bei $(Al_2Si)O_5$ nur bei der bei relativ niedrigen Temperaturen auftretenden Modifikation alle Al die Koordinationszahl 6 aufweisen, finden wir sinngemäß ($d_{MgO} > d_{AlO}$) bei den Mg - und Fe -Silikaten diesen getrennt tetraedrisch-oktaedrischen Bautypus schon bei hohen Temperaturen. Es kristallisieren den Symmetrieregeln gemäß aus dem Schmelzfluß und aus dem Magma nur reine Mg - Fe -Silikate aus mit den zwei einfachen Verhältnissen von Tetraederschwerpunkten (Si) und Oktaederschwerpunkten (Mg bzw. Fe) $1:2$ und $1:1$.

In den Olivinen ist $(Mg, Fe):Si:O = 2:1:4$, in den Pyroxenen (Klinoenstatite, Orthaugite) $1:1:3$ bzw. $2:2:6$; die Si - O -Untergruppe ist daher im ersten Falle SiO_4 , im zweiten eine Kette $(SiO_3)_\infty$ von SiO_4 -Tetraedern mit je zwei Tetraederecken, die nur an oktaedrische Mg - O -Polyeder stoßen. Beide wichtigen Mineralarten besitzen in der Hauptsache noch isometrische Morphologie; bei Pyroxenen ist die SiO_4 -Kettenstruktur indessen bereits in der Spaltbarkeit angedeutet. Wichtig für die Mischkristallbildung innerhalb der Olivine und Pyroxene ist nun folgende Überlegung. Der gitterhafte Zusammenhang wird im Olivin und Klinoenstatit schon mit der halben Zahl der vorhandenen Mg als \mathfrak{B}' erreicht; es muß also, um das Strukturprinzip zu erhalten, nur die Hälfte der neben Si vorhandenen Kationen einen diesem ähnlichen O -Abstand besitzen. Olivin und Klinoenstatit sind die polymikt gebauten Analoga zu Phenakit und, wie dort, läßt sich die Hälfte, und nur die Hälfte der \mathfrak{B}' -Atome durch Kationen \mathfrak{A} substituieren, wie dies im Diopsid $Ca Mg Si_2O_6 = \mathfrak{A} \mathfrak{B}' \mathfrak{B}_2O_6$ und Monticellit $Ca Mg SiO_4 = \mathfrak{A} \mathfrak{B}' \mathfrak{B}O_4$ nun tatsächlich der Fall ist²⁾. Ca ist dabei von $8O$ gleichmäßig, jedoch nicht hochsymmetrisch, umgeben. Weiterer Ca -Eintritt ändert in beiden Fällen den Strukturtyp. (Wollastonit, Ca_2SiO_4 .) Damit ist eine weitere

1) Da der Polyederverband notwendig Tetraeder besitzt, wird das Verhältnis $\mathfrak{B}:O$ stets näher $\frac{1}{2}$ als $\frac{1}{3}$ liegen.

2) Bei derartigen Substitutionen ist eine auffallende Konstanz des Elementarzellvolumens vorhanden, die deutlich den sekundären Charakter des \mathfrak{A} -Kationen-einbaus in den \mathfrak{B}_nO_m -Zusammenhang zeigt.

wichtige Gesetzmäßigkeit des Silikatbaues morphologisch verständlich gemacht.

Neben dem Eintritt des *Mg* als \mathfrak{B}' -Element erfolgt in den Augiten weiterhin eine Vertretung des *Si* durch *Al*, *Fe* und *Ti*. In den Tschermakschen Molekülen spielt *Al* somit die Doppelrolle eines \mathfrak{B} und \mathfrak{B}' -Elementes im Sinne $Ca[SiAlO_6Al]$ bzw. $Mg[SiAlO_6Al]$, hat also wie in Sillimanit z. T. die Koordinationszahl 4, z. T. 6. Daraus geht deutlich folgendes hervor:

O O

1. Den *OSiOSiO*-Ketten darf keine größere Selbständigkeit zugesprochen werden, da *Al* z. T. in die Ketten, z. T. außerhalb der Ketten eintreten kann.

O O

2. Summenformeln¹⁾, in denen Elemente der Gruppen *Ca* und Alkalien, *Mg* und *Al* sowie *Al* und *Si* zusammengefaßt werden, brauchen gar nichts strukturell Wesentliches zu enthalten, da in ein und demselben Strukturplan durch innere Deformation²⁾ der Übergang von der einen Summenformel in eine andere vollzogen wird.

3. Nur wirklich stereochemische Überlegungen lassen Selektion und Mannigfaltigkeit der Silikatstrukturen verstehen.

Ein unzweifelhaft ähnlicher Übergang vollzieht sich in der Granatgruppe, deren Struktur ein weiteres Beispiel für die Bevorzugung des einparametrischen tetraedrisch oder tetraedrisch-oktaedrischen \mathfrak{BO} -Gerüsts ist. In Pyrop, Almandin und Spessartin treten neben *Al* nur *Fe*, *Mg* und *Mn* auf, also alles Elemente, die evtl. *Si* ersetzen können. Entsprechend der Zusammensetzung $Al_2[Si_3R_3^{2+}O_{12}]$ läßt sich mit SiR^{2+} ein \mathfrak{BO}_2 -Zusammenhang tetraedrischer Art herstellen, der aber keinen einparametrischen Charakter mehr besitzt, da $d_{SiO} = 1,71 \text{ \AA}$, $d_O = 2,79 \text{ \AA}$ ergibt, hingegen beispielsweise $d_{RO} = 2,34 \text{ \AA}$ auf $d_O = 3,81 \text{ \AA}$ führt. Zwar ist R^{2+} bisphenoidisch von 4 *O* umgeben; da jedoch in nahem Abstände 4 weitere *O*-Atome folgen, ist diese Nachbarschaft als eine in 4 + 4 aufgespaltene Achterumgebung aufzufassen. Nahezu einparametrisch ist hingegen der *Si*, *AlO*-Zusammenhang tetraedrisch-oktaedrischer Art mit $d_{SiO} = 1,7 \text{ \AA}$ und $d_O = 2,79 \text{ \AA}$ einerseits und $d_{AlO} = 1,8 \text{ \AA}$ und $d_O = 2,54 \text{ \AA}$ andererseits. Deshalb läßt sich im Granat unter Deformation leicht *Mg* durch *Ca* ersetzen, während die Substituenten des *Al* relativ kleine Raumbeanspruchung beibehalten. Es ist daher richtig,

1) F. Machatschki, Z. Krist. 71, 249. 1929.

2) Siehe B. E. Warren und J. Biscoe, Z. Krist. 80, 391. 1931.

die Granate als $[Si_3R_2^3+O_{12}]R_3^{2+}$ zu formulieren mit dem Verhältnis Tetraederschwerpunkte zu Oktaederschwerpunkten 3 : 2.

Gehlenit gehört zu der Melilithgruppe¹⁾, die wieder ein typisches Beispiel dafür ist, wie unwesentlich für die Struktur Unterverbände *Si-O*-sein können. Im Hardystonit $Ca_2[ZnSi_2O_7]$ und Åkermannit $Ca_2[MgSi_2O_7]$ ist von Si_2O_7 -Gruppen gesprochen worden, obschon *Zn* bzw. *Mg* genau tetraedrisch von *O* umgeben sind wie *Si*. Mit dem Åkermannit ist jedoch Gehlenit $Ca_2[Al_2SiO_7]$ völlig mischbar, so daß deutlich wird, wie erst der in Klammern gefaßte Teil eine Einheit bildet. Allgemein lautet daher die Melilithformel $\mathfrak{M}_2[\mathfrak{B}_3O_7]$. Da $\mathfrak{B} : O$ statt 3 : 6 nur 3 : 7 ist, kann nicht gitterhafter, sondern nur netzartiger, ins Unendliche reichender, tetraedrischer $\mathfrak{B}-O$ -Zusammenhang resultieren. Damit hängt die etwas tafelige Ausbildung zusammen. Die leicht zersetzbaren Melilithe führen so zu jenen Silikaten, welche durch hydrolytische Einwirkung gleichfalls in $\mathfrak{B}-O$ -Netze oder -Ketten aufgespalten sind. Das polymikte Gegenstück hierzu ist der Titanit $CaTiSiO_5 = \mathfrak{A} \mathfrak{B}' \mathfrak{B} O_5$ mit $\mathfrak{B} + \mathfrak{B}' : O = 2 : 5$.

Einige der bisher genannten Gesetzmäßigkeiten gehen aus der Tabelle III hervor, in der für mehrere Silikate mit rein tetraedrischem $\mathfrak{B}-O$ -Gerüst das mittlere Molekularvolumen v für ein \mathfrak{B} (d. h. Molekularvolumen: durch Anzahl von \mathfrak{B} ; allfällige \mathfrak{B}' -Atome wurden nicht berücksichtigt) berechnet wurde. Die Zahl z in der dritten Kolonne gibt den Bruchteil der \mathfrak{B} an, die nicht *Si* sind, sondern *Al* usw.

Sehr deutlich zeigt sich, daß v -Werte unter 25 nur bei Silikaten auftreten, die keine eigentlichen \mathfrak{M} -Elemente enthalten, oder bei denen Bor Silicium ersetzt. Häufig ist v von ähnlicher Größe wie in Tridymit und Cristobalit. Werte über 31 finden sich besonders bei sog. Doppelsalzen und bei Zeolithen, die noch H_2O eingelagert haben. Die Größe des Ersatzes von *Si* durch *Al* steht, wie die Bemerkungen der letzten Kolonne zeigen, oft in enger Beziehung zur Haltbarkeit im Gebiet der Epizone und der Verwitterungszone. In den Fällen, wo erst durch eingeschobene Oktaeder der einparametrische Zusammenhang gewahrt wird, ist die Berechnung willkürlicher. Es läßt sich jedoch für die Mindestzahl der notwendigen Tetraeder- und Oktaederschwerpunkte ein Mittelwert v berechnen, der z. B. bei Forsterit und Diopsid um 22 liegt, bei Pyrop zwischen 22 und 23.

1) In den neueren Diskussionen über die Melilithstruktur (F. Machatschki, F. Raaz) ist eine erste ähnliche Deutung (P. Niggli, Z. Krist. 57, 100. 1922) meist übersehen worden.

2) Es ist möglich, daß in den *Li*-Silikaten *Li* vor *Al* in die Tetraederkonfiguration eingeht. Für die Berechnung macht dies nichts aus, da $Li : Al = 1 : 1$.

Tabelle III.

Silikate mit teils sicherem, teils vermutlichem tetraedrischem BO_2 -Gerüst.

	v	z	Bemerkungen über Art der B - und Al -Atome, Beständigkeit
Cupritartiges SiO_2	13,6	0	Unbekannt, zu kleines Molekularvolumen
Phenakit	18,5	$\frac{1}{2}$	Berechnet für $\text{B} = 1 \text{ Be} + 1 \text{ Si}$; daneben 1 <i>Be</i> ebenfalls tetraedrisch
Danburit	20,5	$\frac{1}{3}$	$\text{B} = 2 \text{ Si} + 2 \text{ B}$; außerdem 1 <i>Ca</i>
Beryll	22,1	$\frac{1}{3}$	$\text{B} = 6 \text{ Si} + 3 \text{ Be}$; daneben nur 2 <i>Al</i>
Quarz	22,7	0	
Eukryptit	23,6	$\frac{1}{2}$	$\text{B} = 1 \text{ Si} + 1 \text{ Al}$; daneben nur <i>Li</i> . Evtl. <i>Li</i> zu B gehörig
Petalit	24,9	$\frac{1}{6}$	$\text{B} = 5 \text{ Si} + 1 \text{ Al}$; daneben nur <i>Li</i> . Evtl. <i>Li</i> zu B gehörig
Albit	25	$\frac{1}{4}$	$\text{B} = 3 \text{ Si} + 1 \text{ Al}$; daneben 1 <i>Na</i> . Bei tieferen Temperaturen beständiger als Anorthit
Anorthit	25,2	$\frac{1}{2}$	$\text{B} = 2 \text{ Si} + 2 \text{ Al}$; dazu 1 <i>Ca</i> . Leicht zersetzbar, jedoch hoher Schmelzpunkt
Tridymit	25,8	0	
Cordierit	ca. 26	$z. T. \frac{4}{9}$	Teilweise $\text{B} = 5 \text{ Si} + 4 \text{ Al}$; dazu nur 2 <i>Mg</i> . Unbeständig
γ -Spodumen	26,9	$\frac{1}{3}$	Fraglich $\text{B} = 2 \text{ Si} + \text{Al}$; dazu <i>Li</i> . Evtl. <i>Li</i> zu B gehörig
α -Cristobalit	27,1	0	
Orthoklas	27,1	$\frac{1}{4}$	$\text{B} = 3 \text{ Si} + 1 \text{ Al}$; dazu 1 <i>K</i> . Ziemlich wetterbeständig
<i>Na</i> -Nephelin	27,1	$\frac{1}{2}$	$\text{B} = 1 \text{ Si} + 1 \text{ Al}$; dazu 1 <i>Na</i> . Nicht wetterbeständig
Willemit	27,5	$\frac{1}{2}$	$\text{B} = 1 \text{ Si} + 1 \text{ Zn}$; dazu 1 <i>Zn</i> ununterscheidbar
Chloridmarialith	27,6	$\frac{1}{4}$	$\text{B} = 9 \text{ Si} + 3 \text{ Al}$; dazu 4 <i>Na</i> + 1 <i>Cl</i> } Wetterbeständig-
Carbonatmejonit	28,2	$\frac{1}{2}$	$\text{B} = 6 \text{ Si} + 6 \text{ Al}$; dazu 4 <i>Ca</i> + 1 CO_2 } keit wie bei
β -Carnegieit	28,3	$\frac{1}{2}$	Analog <i>Na</i> -Nephelin
Leucit	29,6	$\frac{1}{3}$	$\text{B} = 2 \text{ Si} + 1 \text{ Al}$; dazu 1 <i>K</i> . Nicht wetterbeständig. Hoher Schmelzpunkt
α -Carnegieit	30,4	$\frac{1}{2}$	Wie Nephelin. Bei höheren Temperaturen beständig
Gehlenit	30,7	$\frac{2}{3}$	$\text{B} = 1 \text{ Si} + 2 \text{ Al}$; nicht wetterbeständig
Kaliophilith	31,2	$\frac{1}{2}$	$\text{B} = 1 \text{ Si} + 1 \text{ Al}$; dazu 1 <i>K</i> . Wie <i>Na</i> -Nephelin nicht wetterbeständig
Analcim	32,6	$\frac{1}{3}$	$\text{B} = 2 \text{ Si} + 1 \text{ Al}$; dazu 1 <i>Na</i> + 1 H_2O } Idealfälle
Natrolith	34,4	$\frac{12}{125}$	$\text{B} = 3 \text{ Si} + 2 \text{ Al}$; dazu 2 <i>Na</i> + 2 H_2O } von
Skolezit	35,0	$\frac{12}{125}$	$\text{B} = 3 \text{ Si} + 2 \text{ Al}$; dazu 1 <i>Ca</i> + 3 H_2O } Zeolithen
Sodalith	35,1	$\frac{2}{25}$	$\text{B} = 3 \text{ Si} + 3 \text{ Al}$; dazu 4 <i>Na</i> + 1 <i>Cl</i> »Doppelsalz«
Edingtonit	35,5	$\frac{12}{125}$	$\text{B} = 6 \text{ Si} + 4 \text{ Al}$; dazu 2 <i>Ba</i> + 7 H_2O } Idealfälle
Harmotom	37,3	$\frac{12}{125}$	$\text{B} = 5 \text{ Si} + 2 \text{ Al}$; dazu 1 <i>Ba</i> + 5 H_2O } von

Daß diese Mindestzahl eine Bedeutung hat, ist, wie erwähnt, aus den Isomorphiebeziehungen ersichtlich, da z. B. in den Olivinen und Pyroxenen die überschüssigen Oktaeder beim Ersatz des *Mg* durch *Ca* verschwinden. In der Gesamtheit ergibt sich für alle eingangs erwähnten wichtigen gesteinsbildenden wasserfreien Silikate ein einheitliches, bevorzugtes Bauprinzip.

II. *OH*- und *H₂O*-haltige Silikate in Beziehung zum Idealbauplan wasserfreier Silikate.

Im vorhergehenden wurde mehrfach betont, daß der Idealbauplan wasserfreier Silikate als monomiktes, pseudomonomiktes BO_2 -Gerüst oder eine möglichst weitgehende Annäherung an ein solches sich zwar bei höheren Temperaturen als bevorzugter Strukturtyp einstellt, daß er aber mit fallender Temperatur wegen des individuellen Verhaltens der Atome zunehmend instabil wird. Parallel damit wird die Aktivität des Wassers in seinem Angriff auf die Idealstruktur intensiviert, so daß mit sinkender Temperatur mannigfache Umwandlungen zu erwarten sind. Es ist dabei eine Prüfung unserer Behauptung, wenn die Art dieser Umwandlungen sich auf die Eigenschaften des Idealbauplans zurückführen läßt. Die wachsende Instabilität des BO_2 -Verbandes mit eingelagerten Kationen \mathfrak{A} geht auf die zunehmenden Differenzen in den Abständen d_{BO} und die wachsenden Deformationen des BO_2 -Gitters durch die Kationen \mathfrak{A} , deren Einbau ja ebenfalls selektiv erfolgt, zurück. Die Stabilität der SiO_4 -Tetraeder bleibt im Gegensatz zu den übrigen BO_4 -Tetraedern (mit Ausnahme etwa der BeO_4 - und GeO_4 -Tetraeder) erhalten, so daß ein BO_2 -Verband aus lauter SiO_4 -Tetraedern weiterhin möglich ist. Die Anpassung an die bei tieferen Temperaturen herrschenden Atomabstände wird daher zum großen Teil in einem Austritt der *Si*-Substituenten aus dem BO_2 -Gitter und der Kationen \mathfrak{A} aus der Struktur überhaupt bestehen, oder die Struktur wird als Ganzes unter H_2O -Aufnahme weitmaschiger werden müssen, um dadurch den Einbau der Kationen \mathfrak{A} mit ihren nunmehr stärker individualisierten Kraftfeldern zu stabilisieren. Beim ersten Prozeß werden die *Si*-Substituenten die Rolle der Kationen \mathfrak{A} im Fall der wasserfreien Struktur übernehmen, um zusammen mit *H*-Ionen (unter Bildung von *OH*-Gruppen) die Absättigung der neuen, nun *Si*-reicheren B_nO_m -Verbände zu übernehmen. Diese Silikate sollen als die hydroxylhaltigen Silikate mit gemischter

1) Deshalb gehen *Ca*, *Na*, *K* bei der Verwitterung der Silikate in erster Linie in Lösung.

Silikat-Hydroxydstruktur bezeichnet werden. Demgegenüber bleibt beim zweiten Prozeß der Bauplan der wasserfreien Silikate grundsätzlich erhalten, nur daß als wesentlicher Bestandteil der Struktur in das Gitter eine Anzahl H_2O -Moleküle in deren Hohlräume eingelagert wird, denen offensichtlich die Aufgabe einer Pufferung zufällt (wozu sich die H_2O -Molekel offenbar wegen ihrer besonderen dielektrischen Qualitäten besonders zu eignen scheint). Der zweite Prozeß führt zu den Zeolithen, welche mit den wasserfreien Silikaten in Morphologie und Optik in besonders enger Verwandtschaft stehen.

Die Strukturen der Hornblenden, der Glimmer und Chlorite, von Talk, Serpentin und der Kaolinmineralien zeigen nach den Strukturbestimmungen von B. E. Warren und L. Pauling das Wesen der ersten Umwandlungsmöglichkeit: Unter ständiger Abnahme an Kationen \mathcal{A} wie K , Na , Ca usw. wandern Al , Mg , Fe , Ti usw. teilweise oder ganz aus dem $\mathcal{B}O_2$ -Gerüst; der zurückbleibende Verband der $\mathcal{B}O_4$ - oder reinen SiO_4 -Tetraeder bleibt hier jedoch nicht in SiO_4 -Tetraeder aufgespalten (wie er es rein schematisch nach Wegnahme der Si -Substituenten sein sollte; s. S. 236), sondern die SiO_4 -Tetraeder schließen sich zu einem wenigstens ein- oder zweidimensional unendlichen \mathcal{B}_nO_m -Gerüst in Form von Ketten oder Netzen zusammen, um so abgeschwächt das den wasserfreien Silikaten bei höherer Temperatur eigene Bauprinzip möglichst zu wahren. In den Hornblenden z. B. treten die im Augit durch MgO_6 -Oktaeder einparametrig verbundenen SiO_3 -Ketten zu Si_4O_{11} -Ketten zusammen, und dieser Polymerisationsprozeß der Augitketten findet, wie von anderer Seite mehrfach dargestellt, im Talk und den Glimmern seine Fortsetzung. Die Al -, Mg -, Fe -, Ti -Atome — nun in der Rolle von Kationen \mathcal{A} , welche (wie in den Glimmern) zum Teil noch vorhanden sein können — besitzen in ihren neuen Positionen ihre, bei tieferen Temperaturen normale Koordinationszahl 6, und in ihrer Nachbarschaft findet die Aufnahme der H^+ unter Bildung der OH -Gruppen statt. Dem rein silikatischen Anteil der Struktur — gleichsam als ein Bruchstück der ehemaligen Idealstruktur erhalten — stehen dann Hydroxylanteile gegenüber, welche sich zwischen die Si_nO_m -Ketten oder -Netze als entsprechend dimensionierte Gebilde einfügen.

Es hat also eine Aufblätterung des ehemals vorhandenen $\mathcal{B}O_3$ -Gitters im Falle der Glimmer, Chlorite, Talk- und Kaolinmineralien¹⁾, eine entsprechende Aufbänderung zu linearen Einheiten beim Übergang zu den Amphibolen, dem Chrysotil usw. stattgefunden.

1) Deren strukturelle Zusammengehörigkeit unter sich und mit Hydroxyden im Lehrbuch der Mineralogie II, 1926, bereits deutlich hervorgehoben wurde.

Bleibt wie in den Glimmern und Amphibolen zunächst noch ein Teil der *Si*-Substituenten, vorzugsweise *Al*, im $\mathfrak{B}_n\text{O}_m$ -Gerüst, so gelten für die neu entstandenen ein- und zweidimensionalen $\mathfrak{B}_n\text{O}_m$ -Verbindungen dieselben Gesetzmäßigkeiten, die oben für die $\mathfrak{B}\text{O}_2$ -Gitter bestanden haben. Auch hier sind einfach rationale Bruchteile des Ersatzes von *Si* durch *Al* offenbar die ausgezeichneten Fälle, wiewohl nun die Abweichungen¹⁾ wesentlich häufiger und größer sind. Auch die Existenz von Grenzen des maximalen Ersatzes (mit der anscheinend gleichen geometrischen Bedeutung wie oben) von *Si* durch *Al* kann an Hand des vorliegenden Analysenmaterials nicht bezweifelt werden. Nach wie vor ist das Bestreben nach einem einigermaßen einparametrischen Anionengerüst vorhanden. Dem entspricht es, daß für die oben eingeführten *v*-Werte (Molekularvolumen: Anzahl der notwendigen \mathfrak{B} -Atome) in den hydroxydhaltigen Silikaten nicht wesentlich höhere Zahlen gefunden werden als in den mit ihnen vergleichbaren wasserfreien Silikaten. Norbergit und Klinohumit besitzen *v*-Werte, die denen des Forsterits sehr nahe stehen (alle zwischen 21 und 22). Auch Muscovit, Tremolit und Chrysotil zeigen nur wenig höhere *v*-Werte als die wasserfreien Silikate. Die beschränkten Substitutionen bedingen jedoch eine Vorherrschaft polymikter Verbindungen; aber wiederum sind Tetraeder und Oktaeder die zu ihrem Aufbau notwendigen Polyeder, und die früheren Kationen \mathfrak{A} sind, soweit sie nicht eliminiert wurden²⁾, in Räumen vorhanden, deren Begrenzung durch diese beiden Polyeder festgelegt werden (sie vermögen mit ihren großen Abständen $d_{\mathfrak{A}\text{O}}$ nicht als aktive Koordinationszentren zu wirken). Daß ihnen die Rolle sekundärer, für die Stabilität der Struktur nicht wesentlicher Einlagerungen zukommt, ergibt sich aus der variablen Anzahl der

1) Diese werden durch die idealisierten Kristallstrukturen, wie sie für die Amphibole durch Warren, für die Glimmer, Chlorite, Kaolinminerale usw. durch Pauling und W. W. Jackson and J. West bestimmt worden sind, nur teilweise oder überhaupt nicht erfaßt. Es ist hier eine umfangreiche Paralleluntersuchung chemischer und röntgenographischer Art an identischem Material notwendig, wie sie durch J. Jakob und E. Brandenberger zur Zeit im Gange ist. S. J. Jakob und E. Brandenberger, Schweiz. Min. Mitt. 11, 140. 1931, wo Anomalien in den Analysensummen der Hornblendeanalysen als unabgesättigte O-Valenzen gedeutet werden.

2) Es lassen sich charakteristische Umwandlungsreihen aufstellen. Typisch ist beispielsweise das Fehlen von *Ca* in dem Glimmer, während die Alkalien nur teilweise eliminiert sind. Sowohl *Ca*- wie alkalienfrei sind dann der Kaolinit und Pyrophyllit. Aus vielen *Ca-Mg*-Silikaten bilden sich neben Epidot die praktisch *Ca*- und alkalifreien Chlorite. Talk, Serpentin, Meerschaum sind weitere Beispiele dafür, wie sich eine Art Reinigungsprozeß vollzieht. Diese Mineralien sind alle praktisch frei von *Ca* und Alkalien.

\mathfrak{A} -Kationen, wie dies für die Amphibole bereits durch Warren erwiesen wurde und offenbar in analoger Weise auch bei den Glimmern der Fall ist. Dort kommt eine variable Zahl von \mathfrak{B}' -Atomen (Muskowit $\text{Si}_3\text{Al Al}_2$ und Biotit $\text{Si}_3\text{Al Mg}_3$) als weitere Komplikation hinzu. Den beiden Möglichkeiten eines $\mathfrak{B}_n\text{O}_m$ -Netzes oder einer $\mathfrak{B}_n\text{O}_m$ -Kette entsprechen die beiden, an den hydroxylhaltigen Silikaten beobachteten morphologischen Entwicklungen: \mathfrak{B} -O-Netze führen zur Gruppe der blätterigen, \mathfrak{B} -O-Ketten zur Gruppe der stengeligen bis faserigen Silikate, beides morphologische Typen, welche in einem besonderen Gegensatz zu jenem der wasserfreien Silikate stehen.

Als Übergangsglieder zwischen diesen beiden Extremfällen und den wasserfreien Silikaten werden Silikate wie die der Humit-, der Epidotgruppe, der Vesuvian, Turmalin, Staurolith, Milarit usw. vermitteln. Soweit strukturelle Untersuchungen an diesen Verbindungen vorliegen, machen sich zwei Typen bemerkbar; im einen Fall bleiben echte Bruchstücke wasserfreier Silikatstrukturen erhalten, denen Hydroxydschichten zwischengeschaltet werden (Humitgruppe, Staurolith), im andern Fall scheint eine Auflösung eines $\mathfrak{B}\text{O}_2$ -Gitters in SiO_4 -Tetraeder und Gruppen solcher, wie es oben erwähnt wurde, vorzuliegen (Vesuvian). Es ist aus der intermediären Stellung dieser Silikate verständlich, daß bei ihnen besondere Abweichungen von einfachen Formeln und zudem auffallend starke Variationen in den Atomanzahlen auftreten¹⁾. Ihre Mittelstellung ist auch morphologisch deutlich wahrzunehmen, indem sie z. T. Anklänge an die isometrischen Typen, z. T. an die beiden Extremfälle hydroxylhaltiger Silikate zeigen.

Die Anionengerüste der wasserfreien und der basischen Silikate sind somit geometrisch einheitlich gebaut; in beiden Fällen handelt es sich um zum mindesten angenähert einparametrische Polyederhaufwerke mit Tetraeder und Oktaeder als konstituierenden Polyedern. Den p , T -Bedingungen, unter welchen die beiden Gruppen von Silikaten sich bilden, entspricht es, daß für die einen monomikt tetraedrische und polymikt oktaedrisch-tetraedrische Verbände, für die andern nur Gerüste der letzteren Art gefunden werden.

Wie indessen durch besondere Einlagerungen der einigermaßen monomikte Polyederbau auch bei tieferen Temperaturen erhalten bleiben kann, zeigen die Zeolithe. Die Bauprinzipien der Zeolithe, welche mit den-

1) Eine diesbezügliche Untersuchung in der Epidotgruppe durch den einen von uns steht vor dem Abschluß; sie wird zeigen, daß die übliche Epidotformel nicht genügt, um die vorhandene Mannigfaltigkeit an Epidotanalysen zu fassen.

jenigen der wasserfreien Silikate eng verwandt sind, lassen sich folgend kennzeichnen: Grundlegend für die Zeolithstrukturen ist ebenfalls ein SiO_2 -Zusammenhang, wobei allerdings bei lockerem Aufbau der einparametrische Charakter und seine monomikte Zusammensetzung oft nicht mehr völlig erhalten bleiben¹⁾. Die Ersatzmöglichkeit des *Si* durch *Al* ist zurückgegangen, indem meist nur $\frac{2}{3}$ — $\frac{1}{4}$ des *Si* durch *Al* vertreten werden kann.

Entsprechend ist die Zahl der zum Valenzgleichgewicht notwendigen \mathfrak{A} kleiner; es fallen z. B. auf 1 \mathfrak{A} 6 SiO_2 im Chabasit, Heulandit und Desmin, auf 1 \mathfrak{A} 5 SiO_2 im Skolezit. Wesentlich ist der Eintritt von H_2O -Molekülen, welche offenbar zusammen mit dem kleineren *Al*-Gehalt des SiO_2 -Gitters und der kleineren Zahl der Kationen \mathfrak{A} gegenüber den wasserfreien Silikaten deren Idealbauplan auch bei tieferen Temperaturen zu stabilisieren vermögen. Sowohl die \mathfrak{A} -Teilchen wie H_2O sind leicht austauschbar, also gewissermaßen nur Füllmaterial. Die nicht mehr einheitlich isometrische Morphologie — Abweichungen nach tafeligen und stengeligen Typen sind vorhanden — deutet darauf hin, daß im SiO_2 -Gitter schichtenartige oder kettenförmige Zusammenhänge sich ausbilden, um dadurch die Gesamtstruktur den Differenzen in den Abständen d_{SiO} anzupassen. Diese sekundären Tendenzen bilden eine Wiederholung dessen, was beim Übergang der wasserfreien Silikate in die hydroxylhaltigen eintritt, und es sind so mancherlei Parallelererscheinungen leicht zu erklären, wie etwa die Verwandtschaft der Glimmer mit dem Apophyllit usw.

Wird somit durch die Vorherrschaft des gitterartigen Bauprinzips der wasserfreien Silikate die Selektion der magmatischen Silikate²⁾ verständlich, so gestattet die Berück-

1) Die Variabilität in der Zusammensetzung ist größer als bei den wasserfreien Silikaten; die Gesetzmäßigkeiten sind noch nicht durchwegs bekannt.

2) Es wird etwa kurzweg behauptet, daß in den Pegmatiten (Restlösungen der Magmen) die Elemente mit den ungewöhnlich kleinen oder großen Ionenradien angereichert werden, den sog. ungangbaren Ionenradien. In dieser Fassung ist die Tatsache unverständlich; denn die seltenen Erden besitzen die Größenordnung der Sauerstoffabstände des *Ca* und *Na*, Beryllium die des *Si*, *Li*, die des *Mg*, die alle Hauptelemente der gewöhnlichen magmatischen Mineralien sind. Erst die Berücksichtigung der bevorzugten Kristallbaupläne, in denen *Si* in SiO_2 -Gerüsten nur durch *Al*, *Mg*, *Fe*, selten *Ti*, ersetzt wird, macht die Erscheinung verständlich. Die drei- bis vierwertigen seltenen Erden können infolgedessen das zum SiO_2 -Gerüst gehörige *Al* nicht ersetzen, *Zr-Ti* nicht in weitgehendem Maße das *Si* und *Li* nicht die außerhalb des SiO_2 -Verbandes stehenden, übrigen Alkalien. *Be* kann mit der typischen Vierzahl *Mg*, das für sich allein mit *Si* die Sechser-

sichtigung der durch Anpassung zustande gekommenen Unzukömmlichkeiten der Strukturbilder, die bei tieferen Temperaturen deutlicher zur Geltung kommen, die Mineralbestände der Metamorphose und der Verwitterung als notwendige Folgeerscheinung abzuleiten.

Eingegangen den 6. Februar 1932.

koordinationszahl bewahrt, nicht richtig vertreten. Andererseits wird jetzt die Tarnung (nach V. M. Goldschmidt) des *Ga* und *Ge* durch *Al* und *Si* verständlich. Diese reichern sich in den Restlösungen nicht an, weil sie bereits mit *Al* und *Si* in das *B-O*-Gerüst eintreten können. Das zeigt wieder, wie bloße Summenformeln, in denen alle Ionen mit gleichen Sauerstoffabständen ohne Rücksicht auf die Wertigkeit und die Koppelung subsummiert werden, das Wesen der Mineralselektion verschleiern.

Über die morphologische Bedeutung des akzessorischen Stoffansatzes auf Kristallflächen.

Von

Robert L. Parker in Zürich.

(Mit 5 Textfiguren und 4 Tafeln.)

I.

Die analytische Kristallmorphologie zeigt (24) in sehr eindeutiger Weise, daß es bei den verschiedensten Kristallarten Formen gibt, die in dem Sinne als »absolut bevorzugt« betrachtet werden müssen, daß sie in mannigfachen Hinsichten wie allgemeine, Fundorts-, lokale Persistenz, Häufigkeit, Habitusbeherrschung usw. deutlich an Wichtigkeit über alle anderen prädominieren. Ihre Zahl ist meist nicht sehr groß, so daß auch bei Mineralarten mit ausgedehntem Formenkomplex die wesentlichen Daten auf relativ knappe Angaben reduziert werden können. Es ist eine interessante Feststellung, die aus zahlreichen minutiösen Untersuchungen (1, 3, 4, 6, 16, 21, 22, 26 u. v. a.) von V. Goldschmidt und seinen Schülern über die auf Kristallflächen auftretenden Skulpturen¹⁾ hervorgeht, daß es wiederum dieselben Formen sind, die am häufigsten und ausgiebigsten mit solchen Gebilden versehen sind. Da ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen dem morphologischen Bevorzugtsein einer Form und ihrer Neigung zu akzessorischem Stoffansatz zunächst nicht zu bestehen scheint, so wird die Frage, ob die erwähnte Erscheinung mit den eingangs angeführten im Einklang steht, wesentlich von der funktionellen Bedeutung abhängen, die man solchen Wachstumsakzessorien zuschreiben muß. Eine kurze Überprüfung dieser Frage soll der Gegenstand der nachfolgenden Erörterungen sein.

Einen interessanten Ausgangspunkt der Diskussion bieten einige der Leitsätze über Wachstumsakzessorien, in denen G. Kalb in einer jüngst erschienenen Arbeit (15) gewisse Hauptresultate seiner Untersuchungen über Gebilde dieser Art zusammengefaßt hat. Eine wichtige Fragestellung knüpft sich an den ersten dieser Sätze, der folgenden Wortlaut hat: »An

1) Von diesem Autor zutreffend als Wachstumsakzessorien bezeichnet.

der Kristalloberfläche werden im allgemeinen die Flächenlagen mit einfachen rationalen Indizes (Grundflächen) durch Flächenlagen mit komplexen rationalen Indizes (Vizinalflächen) als Wachstumsflächen vertreten«. Hier scheint es vor allem wichtig zu entscheiden, ob die »Vertretung« durch Vizinalen, von der die Rede ist, rein als phänomenologische Tatsache aufzufassen ist oder aber als eigentliche morphologische Entwicklungstendenz. Denn je nachdem, ob der Ersatz eine in sich wesentliche Erscheinung ist oder aber eine bloße Begleiterscheinung von an und für sich anders gerichteten Tendenzen, ist der morphologische Inhalt der Aussage ein ganz anderer. Wenn der Vertretung durch Vizinalen eine funktionelle Bedeutung zugeschrieben werden muß, so könnte man dem Satze auch etwa folgende Wendung geben: »Beim letzten Stoffansatz besteht die Tendenz, die Hauptflächenlage zugunsten von anderen, benachbarten, verschwinden oder doch zurücktreten zu lassen«. Wie die folgenden Überlegungen zeigen, besitzen aber die Konsequenzen einer solchen Formulierung beträchtliche Tragweite. Zwar wird durch das Auftreten von Vizinalflächen auf einer gegebenen Grundfläche die Verwendung von einfachen, rationalen Indizes zur Charakterisierung der letzteren weder unmöglich noch sinnlos, da relativ weitgehende Approximationen bei der Flächenlagenberechnung im allgemeinen noch zugelassen werden und zur anschaulichen Kristallbeschreibung wesentlich beitragen. In diesem Sinne wäre also an den bis jetzt erreichten morphologischen Forschungsergebnissen wohl wenig zu ändern. Effektiv müßte man aber, wenn die Vertretung durch Vizinalen eine systematische Erscheinung wäre, die einfachen Flächenlagen als instabile Oberflächenelemente betrachten und die Schlußfolgerung ziehen, daß die komplizierteren in dieser Hinsicht die bevorzugteren sind. Hier wäre also ein von früheren Anschauungen stark abweichendes Ergebnis, das letzten Endes dem Rationalitätsgesetz seine tiefere Bedeutung rauben würde.

Zu sehr verschiedenen Resultaten gelangt man, wenn bei der Suche nach anderen Alternativen eine Eigenschaft der Wachstumsakzessorien ins Auge gefaßt wird, die in den Leitsätzen von G. Kalb keine besondere Erwähnung findet. Gemeint ist die Erscheinung, daß die Gebilde in der Regel (vermutlich ausnahmslos) einen schichtigen Aufbau zeigen, demzufolge sie als aus übereinandergestellten, zur Grundfläche parallelen Lagen aufgebaut erscheinen. Im Grunde muß auch den Kristallen als Ganzes ein schichtiger Bau zugeschrieben werden, doch pflegt im allgemeinen die Überlagerung der einzelnen Schichten kontinuierlich zu erfolgen und nur dank spezieller Umstände (Wechsel der Farbe, der optischen Eigenschaften, Einlagerung von Fremdsubstanz usw.) sicht-

bar zu werden. Bei den Akzessorien ist dagegen der diskontinuierliche Schichtansatz die Regel, und zwar ist die Eigenschaft, die am augenscheinlichsten einer Variation unterworfen ist, die der lateralen Ausdehnung der Einzelschichten. Dieselben pflegen einer Retrogression zu unterliegen, demzufolge die Gebilde mit einem eigentlichen Schichtstufenbau versehen sind. Diese von V. Goldschmidt schon längst (4) beschriebene Erscheinung kann für eine Reihe der auffälligsten und wichtigsten Eigenschaften der Wachstumsakzessorien verantwortlich gemacht werden und läßt die morphologische Bedeutung der Grundfläche in ganz anderem Lichte erscheinen als das oben der Fall war. Es ist unbestreitbar, daß schon der immer wiederholte Schichtansatz parallel zur Grundfläche die Bedeutung der letzteren während der ganzen Entstehungsperiode der Akzessoriengebilde in deutlichster Weise zum Ausdruck bringt. Noch augenfälliger wird dies aber durch die Tatsache, daß in recht zahlreichen Fällen die Gebilde mit einer zur Unterlage parallelen Abschlußfläche (der Tabulette nach V. Goldschmidt) direkt versehen sind. Aus alledem geht hervor, daß es keineswegs angängig erscheint, den Vizinalflächen die präponderante Bedeutung am Aufbau der Wachstumsakzessorien zuzuschreiben. Es muß die Rolle der Grundfläche zum mindesten in dem Sinne berücksichtigt werden, daß von einer Kombination derselben mit den Vizinalen gesprochen wird. In Wirklichkeit weisen gewisse Tatsachen darauf hin, daß ihre Rolle in noch schärferer Weise betont werden muß.

Zwei fundamentale Eigenschaften der Wachstumsakzessorien können in folgender Weise kurz wiedergegeben werden:

a) Die Retrogressionserscheinungen der Schichtstufen sind, wenn auch im einzelnen recht verschiedenartig, doch fast stets mit spezifisch gerichteten Tendenzen versehen, demzufolge ein Konvergieren der Schichten gegen ein Zentrum hin (genauer gegen eine Zentralachse) zu konstatieren ist. Das hat zur Folge, daß irgendein gegebener Punkt der Oberfläche gewöhnlich eindeutig einem bestimmten Retrogressionsgebiet zugeschrieben werden kann, daß mit anderen Worten die Wachstumsakzessorien in der großen Mehrzahl als individualisierte Gebilde in Erscheinung treten. (Vgl. den 3. Leitsatz von G. Kalb [l. c.]: »Im allgemeinen wird jede Grundfläche durch drei oder mehr Vizinalflächen vertreten, die erhabene Vizinalpyramiden bilden«.)

b) Das Vorhandensein des Schichtbaues und der Verlauf der Retrogression sind Hauptfaktoren zur Bestimmung der Gestalt der Einzelgebilde. Ganz gleichgültig, ob die Einzelschichten durch Vizinalflächen der Grundfläche oder sonstwie umgrenzt sind, muß das Alternieren dieser

Randflächen mit der Grundflächenlage (wie es durch den Stufenbau hervorgerufen wird) notwendig zur Herausbildung von Scheinflächen führen (Fig. 4). Solche Scheinflächen sind für die gewöhnliche Be-



Fig. 4.

trachtung als die neben der Tabulette¹⁾ maßgebenden Umgrenzungselemente der Akzessorien anzusprechen und dürften auch für gewöhnlich gemeint sein, wenn kurzweg von Vizinalen zur Hauptfläche die Rede ist.

Es ist ersichtlich, daß auf dem Wege der goniometrischen Beobachtung die Frage, ob neben der Grundfläche auch echte Vizinalflächen zur Entwicklung gelangen, recht schwer zu beantworten ist. Denn das Studium der an fein gestreiften, durch Alternierungen hervorgerufenen Pseudoflächen statthabenden Reflexbildung lehrt, (2) und (5), daß die erhaltenen Signalbilder für die Lage der an der Alternierung teilnehmenden, echten Flächen nicht charakteristisch sind. Dessen ungeachtet kann gesagt werden, daß die Bildung von vizinalen Scheinflächen nicht nur ein mit dem zur Grundfläche parallelen Stoffansatz vereinbarer Vorgang ist, sondern sogar eine notwendige Folge von diesem in Verbindung mit der Schichtenretrogression darstellt.

II.

Eine etwas einläßlichere Beurteilung der den Wachstumsakzessorien zugrunde liegenden, morphologischen Tendenzen kann an Hand der folgenden systematischen Übersicht der beobachteten Typen dieser Gebilde vorgenommen werden.

1. Typus. Die Einzelschichten sind von Flächen umgrenzt, die im wesentlichen eine stetig verlaufende Krümmung aufweisen. Sie setzen



Fig. 2.

an der Grundfläche und gegeneinander mit Schichtlinien von kreisrunder, ovaler usw. Gestalt ab. Bei einigermaßen gleichmäßigem Verlauf der Retrogression entsteht eine, im wesentlichen kontinuierlich verlaufende

Scheinfläche von kegelförmiger Gestalt. Die Tabulette kann hier wie bei sämtlichen, folgenden Typen mehr oder weniger vorherrschend sein. Einige Idealfälle sind in Fig. 2 schematisch gezeichnet.

¹⁾ Die Tabulette entsteht, wenn die Retrogression die erstrebte Zentralachse nicht erreicht.

Beispiele¹⁾. Eine höchst vollkommene Bildung dieser Art ist in Tafel 8, Fig. 6 (Analcim) dargestellt. Die Kegelgestalt (bei fast rundem bis etwas langgestrecktem Querschnitt ist hier sehr rein entwickelt. Ebenfalls praktisch runden Querschnitt zeigen die an Topas aufgenommenen Gebilde in Taf. 6, Fig. 3, die durch die ziemlich groß entwickelte, runde Tabulette ausgezeichnet sind. Weitgehend regelmäßige, elliptische Gestalt haben die Schichten, die zum Aufbau der Gebilde in Taf. 7, Fig. 2 (Topas, keine Tabulette vorhanden), sowie in Taf. 9, Fig. 1 (Zinnstein, die Grundfläche macht sich deutlich bemerkbar). Weitere charakteristische Beispiele an Quarz sowie an Skapolith hat der Schreibende auch an anderer Stelle beschrieben und abgebildet (7) (23).

Es ist klar, daß die hier einzureihenden Akzessorien diejenigen sind, welche sich ihrem Aussehen nach am weitesten von den in der kristallographischen Formenlehre bekannten Gestalten abweichen. Es ist deshalb auch ganz besondere Vorsicht bei ihrer Einreihung unter den Wachstumsakzessorien am Platze. Scharfe Kriterien zur Erkennung der letzteren scheinen heute noch nicht gegeben zu sein. Bei allen den zitierten Gebilden ist die Art des Auftretens so sehr derjenigen zweifelloser Wachstumsgebilde analog, daß kaum ein Zweifel über ihre Natur bestehen kann.

2. Typus. Die Einzelschichten sind je von mehreren, im wesentlichen stetig gekrümmten Flächen umgrenzt, die in Kanten (Graten) aneinander stoßen. Sie setzen an der Grundfläche und gegeneinander in Schichtlinien ab, die sich zu Zweiecken, »sphärischen« Dreiecken u. dgl. schließen. Bei gleichmäßiger Retrogression entstehen Gestalten mit gerundeten Scheinflächen und Graten, die zwischen denjenigen vom 1. und 4. Typus vermitteln. Schematische Beispiele finden sich in Fig. 3.

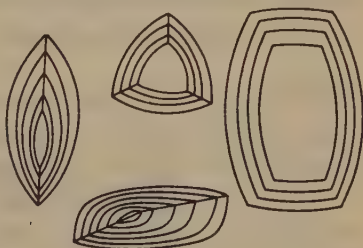


Fig. 3.

Beispiele. Auch von diesem Typus können charakteristische Vertreter am Topas angetroffen werden. Taf. 6, Fig. 1 zeigt regelmäßig entwickelte Zweiflächner mit Tabulette und Taf. 6, Fig. 2 analoge, die z. T. allerdings den Übergang zum nächsten Typ markieren. Zweiflächige Gebilde von mehr unregelmäßiger Gestalt sind in Taf. 8, Fig. 1 (Apatit) wiedergegeben und ein Dreiflächner mit Tabulette in Taf. 8, Fig. 5 (Pyrit).

1) Eine eingehendere Beschreibung der erwähnten Kristalle findet sich S. 253 ff.

Die letzte Figur zeigt besonders deutlich die gelegentliche Annäherung an Gestalten vom 4. Typus.

3. Typus. Die Einzelschichten sind je von mehreren Flächen umgrenzt, von denen die einen stetig gekrümmt, die anderen im wesentlichen eben erscheinen. Die gegen Grundfläche und benachbarte Schichten



Fig. 4.

entstehenden Schichtlinien sind teils gebogen, teils gerade. Bei gleichmäßiger Retrogression kommen Gestalten zustande, an deren Aufbau sowohl ebene wie gekrümmte Scheinflächen beteiligt sind und die sich je nach Umständen mehr den Gebilden vom 1. oder denjenigen vom 4. Typus anschließen (schematische Gestalten in Fig. 4).

Beispiele: Zur Illustration können wiederum Gebilde herangezogen werden, die an Topas beobachtet wurden. So zeigen Taf. 6, Fig. 4 u. 5, Zweiflächner, die aus einer gerundeten und einer ebenen Fläche bestehen, in sehr reiner Entwicklung. Im vorliegenden Fall ist die letztere relativ untergeordnet, doch kann auch der Fall auftreten, daß die ebene Fläche gegenüber der gekrümmten die Oberhand besitzt. Fig. 6 auf Taf. 7 (Granat) zeigt Akzessorien, die mit drei ebenen Scheinflächen und einer gerundeten (im Bilde nach oben gerichtet), ebenfalls typische Vertreter dieser Gruppe darstellen.

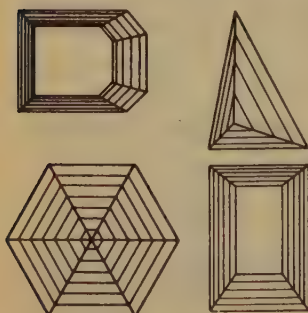


Fig. 5.

4. Typus. Die Einzelschichten sind je von mehreren, im wesentlichen ebenen Flächen umgrenzt. Die Schichtlinien sind dementsprechend wesentlich gerade Linien, und es entstehen (gleichmäßige Retrogression vorausgesetzt) ebene Scheinflächen und somit Gebilde von ebenflächig polyedrischer Gestalt (Fig. 5).

Beispiele: Nur wenige Fälle von diesem jetzt gut bekannten Typus brauchen hier angeführt zu werden. Taf. 8, Fig. 4 (Apatit) zeigt ein groß und regelmäßig entwickeltes

Beispiel mit insgesamt 5 Scheinflächen, Taf. 7, Fig. 3, die mit 6-seitig umgrenzten Schichtstufen versehenen Gebilde auf (110) von Topas; ferner ist an die überaus häufigen, mit 3 Scheinflächen versehenen Akzessorien der Quarzrhomboeder zu erinnern. Taf. 7, Fig. 5, die

einen Ausschnitt der Wachstumsakzessorien auf einer Würfel­fläche von Fluorit darstellt, zeigt wie unzusammenhängend die Scheinflächen sein können und den z. T. sehr unregelmäßigen Verlauf der Schichtumgrenzungen, die im strengen Sinne weder als geradlinig noch als regelmäßig gekrümmt bezeichnet werden dürfen. Fälle wie dieser verdienen deshalb besonderes Interesse, weil sie in den erwähnten Eigenschaften vermutlich typisch sind für die Wachstumsakzessorien im allgemeinen. Meist sind allerdings die Dimensionen so klein, daß die Unregelmäßigkeiten, ja z. T. die Scheinflächennatur überhaupt nur schwer nachweisbar sind.

Unter allen Typen von Akzessorien sind die hierhergehörigen die einzigen, die mit einigem Recht als »Pyramiden« bezeichnet werden dürfen. Will man das tun, so erscheint der von V. Goldschmidt verwendete Ausdruck »Stufenpyramide« treffender als die von G. Kalb angewendete Bezeichnung »Vizinalpyramide«. In mancher Hinsicht erscheint es besser, diese Art der Terminologie ganz zu vermeiden, da sie zu Verwechslungen mit dem kristallographischen Begriff »Pyramide« führen kann. In diesem strengeren Sinne können die Gebilde nur in sehr speziellen Fällen als Pyramiden aufgefaßt werden, da die Gleichwertigkeit der »Flächen« im Sinne der Symmetrielehre zu berücksichtigen ist und im übrigen Spezialbezeichnungen wie Tetrakis­hexaeder (bei Fluorit) usw. in Frage kommen können. Sehr zweckmäßig, z. T. sogar unerlässlich, erscheint die Heranziehung von deskriptiven Bezeichnungen wie »Hügel«, »Terrassen« usw., wie sie von Goldschmidt geprägt wurden. Verwechslungen mit geometrisch scharf definierten Polyeder sind dann nicht zu befürchten.

Es liegt durchaus in der Natur der gegebenen Einteilung der Wachstumsakzessorien, daß Übergänge vorkommen, ja sogar häufig beobachtet werden können. Gelegentlich erscheinen sie auf einer und derselben Kristallfläche, was z. B. an der in Taf. 6, Fig. 2 abgebildeten Topasfläche konstatiert werden kann. Auch Taf. 7, Fig. 1 (Topas) zeigt Gebilde von Übergangscharakter, indem trotz der starken Anlehnung an den 4. Typus Rundungen in Schichtlinienverlauf unverkennbar sind. Ähnliches gilt von Taf. 7, Fig. 4 (Topas) in der die dreiflächig umgrenzten Akzessorien mit Tabulette doch deutlich dem 3. Typus zutendieren. Bei den Apatitakzessorien in Taf. 8, Fig. 3 sind Übergänge zwischen den 2. und 3. Typen gegeben.

III.

Aus den obigen Daten ist ersichtlich, daß, wenn zwischen den Akzessorien und den Hauptbegrenzungselementen der Kristalle Zusammenhänge gesucht werden, solche (zumal strenge) überhaupt nur in

ganz bestimmten Fällen erwartet werden können. Solange gekrümmte Schichtlinien, Scheinflächen und Grate in irgendwie beträchtlichem Maße am Aufbau der Gebilde beteiligt sind, kann an die strenge Gegenüberstellung mit den ebenen bzw. geradlinigen Hauptflächen und -kanten gar nicht gedacht werden. Angesichts der scheinbar weiten Verbreitung derart gebauter Akzessorien zeigt das, wie wenig Aussicht besteht, allgemeingültige, strenge Gesetzmäßigkeiten abzuleiten. Wohl ist es möglich, die Akzessorien der Gruppe 4 als Idealfälle zu betrachten und demgegenüber die anderen als in einem gewissen Sinne entartet anzusehen; doch lassen die Beobachtungen zunächst ebensogut die entgegengesetzte Ansicht zu: es seien die Gebilde der Gruppe 4 diejenigen, welche dank spezieller Umstände eine besondere Spezialisierung erfahren haben, die übrigen aber die eigentlich mehr charakteristischen Typen.

Folgende Tatsachen dürften durch die Beobachtung gut belegt erscheinen:

a) Bei den Akzessorien vom Typus 4 ist der Schichtlinienverlauf auf der Grundfläche, der als der Schnitt letzterer Fläche mit den Scheinflächen betrachtet werden kann, oft in sehr naher oder strenger Übereinstimmung mit gewissen Zonenrichtungen des Kristalls. Es heißt das, daß die Scheinfläche und die Grundfläche im einfachen kristallonomischen Zonenverband sind. Zahlreiche Angaben der Goldschmidt-Schule über Reflexe und Lichtzüge bestätigen dies ausdrücklich.

b) Bei geradlinigem Verlauf der Schichtlinien kommen aber auch Abweichungen gegenüber den kristallonomischen Zonenrichtungen vor, die hinreichend groß sind, um die einfache Indizierung nicht mehr zu gestatten. Ein deutlicher Fall dieser Art wird durch Taf. 9, Fig. 2 (Granat) illustriert, in dem die auf der Rhombendodekaederfläche auftretenden Schichtlinien durch ihr sichtbares Wegrücken von den mit [111] zu symbolisierenden Kantenrichtungen zwar ihre kristallonomische Symbolisierung nicht verunmöglichen, so doch die Neigung zu komplizierter Lage verraten.

In solchen Fällen scheint es angängig zu sein, die Schichtlinien als »Vizinalkanten des Kristalls« zu betrachten, wie das G. Kalb in seinem 4. Leitsatze tut, doch dürfte auch hier daran zu zweifeln sein, ob der Aussage neben der phänomenologischen auch eine eigentlich funktionelle Bedeutung zukommt.

c) Bei manchen Akzessorien, deren Schichtlinien keinen allzu gekrümmten oder unregelmäßigen Verlauf nehmen, kann insoweit noch eine Beziehung zu kristallographischen Richtungen festgestellt werden, daß letztere gewissermaßen als »Tangenten« zu den Schichtlinien auf-

gefaßt werden können. Ein gewisses Sichanschmiegen der Umrisse der akzessorischen Gebilde an Zonenrichtungen wäre also auch hier zu konstatieren. Bei Gebilden, deren Schichtlinien stark gekrümmten Charakter aufweisen, wird eine solche Aussage allerdings sinnlos. Auffällig können derartige Zusammenhänge werden bei Gebilden, die sich denen vom 4. Typus nähern, doch besteht auch bei vielen Akzessorien von langgestreckt-zweieckigem Querschnitt (die unter Typus 4 keine eigentlichen Gegenstücke aufweisen) ein zweifelloser Zusammenhang zwischen der Streckungsrichtung und einer Zonenachse des Kristalls.

d) Der 5. Leitsatz von G. Kalb (»die Vizinalpyramiden streben den Symmetriegrad der Grundfläche an«) folgt mit einer gewissen Notwendigkeit aus den schon erwähnten Zusammenhängen. Nachdem nämlich die gleichwertigen, in einer gegebenen Fläche gelegenen Zonenrichtungen in ihrer Anordnung die Symmetrie der Fläche wiedergeben, folgt, daß auch die Schichtlinien, die sich den betreffenden Zonenrichtungen anpassen, dies tun müssen. Es ist klar, daß die Gebilde, die in Anlehnung an eine einzige oder gar an keine besondere Zonenachse entwickelt sind, diese Beziehung nicht aufweisen können. So erklärt sich zweifelsohne die in der Natur realisierte Erscheinung, daß auf einer asymmetrischen Trapezoederfläche von Quarz Gebilde mit elliptischem Schichtliniensystem und der scheinbaren Symmetrie C_2 oder gar C_{2v} auftreten können.

Die Art und Weise, in der die Symmetrie zum Ausdruck gebracht wird, ist im einzelnen ganz verschieden. Es kann beispielsweise der Symmetriegrad C_2 je nach Umständen und, um nur relativ übersichtlich entwickelte Gebilde zu erwähnen, durch Akzessorien mit 3-, 4-, 5- oder 6eckig umgrenztem Schichtliniensystem gekennzeichnet sein, wie das die Figuren von Topas (Taf. 7, Fig. 4), Granat (Taf. 7, Fig. 6), Apatit (Taf. 8, Fig. 4) und wiederum Topas (Taf. 7, Fig. 3) beweisen. Außer durch den Querschnitt wird aber die Symmetrie der Gebilde auch durch die Orientierung der Schichtlinien sowie durch die vom Randflächencharakter und von der Retrogression abhängigen Neigung der Scheinflächen beeinflusst. In gewissen Fällen ist eine Übereinstimmung zwischen den Konturen einer Fläche und dem Verlauf der auf ihr erscheinenden Schichtlinien nicht zu verkennen (vgl. G. Kalb (10) u. (14)), wobei manchmal die Gestalt der unkombinierten Form, manchmal der durch besondere Kombination mit anderen Formen bedingte Umriß, die Analogie mit der Akzessorien-gestalt ergibt. An eine konstante Beziehung zwischen der Gestalt einer Fläche und derjenigen der von ihr getragenen Akzessorien kann indessen nicht gedacht werden. Das zeigt u. a. ganz deutlich der Fall des Quarzes, dessen Grundrhomboederakzessorien trotz beträcht-

licher Variation im Detail doch meistens die Asymmetrie der Flächenlage dadurch deutlich zum Ausdruck bringen, daß sie sich an eine mit drei zur Unterlage ungleich geneigten Scheinflächen versehene Terrasse (\pm Tabulette) anlehnen (asymmetrische dreiseitige Vizinalpyramide nach G. Kalb). Die gleichschenklig-dreieckige Gestalt ist für die Rhomboederflächen selber nur bei bestimmten Ausbildungen der Kristalle typisch und unterliegt als Folge der Habitus- und Kombinationswechsel einer weit häufigeren Modifikation. Zweifellos sind aber die Kanten der Rhomboeder gegeneinander und gegenüber dem Prisma diejenigen, welche die wichtigsten Zonenachsen in Erscheinung treten lassen, so daß die gelegentliche Übereinstimmung der Grundflächengestalt und der ihrer Akzessorien auf Grund folgender Aussage verständlich wird. »Die Kristallflächen lassen oft, die Akzessorien in der Regel morphologische Hauptrichtungen des Kristalls durch ihre Kanten bzw. Schichtlinien in Erscheinung treten.« Die Erkenntnis, daß mit Hilfe der Wachstumsgebilde morphologische Hauptzonen erkannt und messend verfolgt werden können, geht besonders auf die Untersuchungen von V. Goldschmidt zurück (3). Sie soll unten etwas näher betrachtet werden.

e) Der akzessorische Stoffansatz kann entweder so erfolgen, daß alle Punkte einer gegebenen Oberfläche einem und demselben Schichtlinien- und Retrogressionssystem zugeordnet werden können (also rein monozentrisch) oder aber so, daß mehrere, unter Umständen sehr zahlreiche, jedes für sich individualisierte Gebilde entstehen (polyzentrisch). Trifft der häufigere, zweite Fall zu, so deuten die gegenseitigen Lagerungsverhältnisse der einzelnen Gebilde oft daraufhin, daß diese nicht alle gleichaltrig sind. Die jüngeren Gebilde überlagern die älteren. In gewissen Fällen zeigt sich, daß die jüngeren Individuen nicht nur über den älteren liegen, sondern diesen gegenüber auch eine bestimmte laterale Verschiebung erfahren haben. Diese Erscheinung bekundet sich in einer bestimmt gerichteten Staffelung oder Schuppung der Gebilde, wobei oft eine Nachbarfläche am Kristall bzw. deren Kante mit der Grundfläche als »Ziel« dieses geordneten Aufbaus erkannt werden kann. Ein prachtvolles Beispiel bietet die in Taf. 9, Fig. 1 abgebildete Zinnsteinfläche (210), auf der die einzelnen elliptischen Akzessorien (Typus 1) sowohl von rechts nach links hin¹⁾ [also gegen (100)], wie von der Mitte gegen oben und unten²⁾ [also gegen (001)] aufsteigen. (Vgl. manche analogen Beobachtungen der Goldschmidt-Schule.)

1) Im Bilde von oben nach unten.

2) Im Bilde nach rechts und links hin.

Eine vielleicht verwandte Beeinflussung der Akzessorienverteilung durch gewisse Kanten zeigt sich in anderen Fällen durch eine starke Häufung von Gebilden in ihrer Nähe bei relativ spärlichem Auftreten im übrigen Flächengebiet. In diesem Zusammenhang sind auch die wie umrahmt erscheinenden Flächen zu erwähnen, längs deren Kanten dicht an- und ineinander gewachsene, oft schlecht individualisierte Gebilde wie ein Saum auftreten, der sich scharf von den übrigen Flächen teilen und der dort vorhandenen Akzessorien abhebt (vgl. Taf. 6, Fig. 6 [Topas]). Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß Akzessorien auffallend oft ihre Zentralachse unmittelbar auf einer Kante liegen haben (vgl. Taf. 8, Fig. 2 [Apatit]) und sich demzufolge nur einseitig entwickeln können. Gar nicht selten nehmen die zustande gekommenen Scheinflächen dann besonders große Dimensionen an und verbreiten sich über beträchtliche Teile der Fläche aus. Besonders, wenn dies für eine einzige der Scheinflächen zutrifft, kann die phänomenologische Vertretung der Grundfläche durch eine vizinale (Schein-)Fläche sehr vollkommen und täuschend sein. Ein weiterer Fall ist der, daß der Verlauf von Zwillingsnähten die Stellung der Akzessorien beeinflusst. Ein bemerkenswertes Beispiel dieser Art wurde auf gewissen Trapezoederflächen von Quarz beobachtet und bietet speziell im Hinblick auf vermutete Zusammenhänge zwischen Zwillingsbildung und Bildungstemperatur (20) Interesse. Es soll bei anderer Gelegenheit auf diese Erscheinung zurückgekommen werden.

IV.

Nachdem im ersten Abschnitt darauf hingewiesen wurde, daß der zur Grundfläche parallele Stoffansatz als eine fundamentale Eigenschaft der Akzessorienbildung betrachtet werden muß und in den zwei folgenden eine Reihe weiterer wichtiger Eigenschaften dieser Gebilde zusammengestellt wurde, kann jetzt zur morphologischen Deutung der erkannten Tendenzen übergegangen werden. Dieselben lassen folgende knappe Formulierung zu, die ganz wesentlich von der eingangs gegebenen (S. 240) abweicht: »In den letzten Stadien des Kristallwachstums sind es besonders die morphologischen Hauptflächenlagen, parallel denen eine Stoffanlagerung noch stattfindet.«

Vom allgemein morphologisch-strukturellen Gesichtspunkte aus gelangt man zur Auffassung, daß die hauptmorphologischen Flächen als langsam wachsende (d. h. als langsam sich nach außen verschiebende) Umgrenzungselemente zu wichtigen Bindungsrichtungen parallel oder doch nur schwach geneigt liegen. Rasch wachsende Flächen sind im Gegenteil zu solchen Richtungen oft ganz oder nahezu senkrecht. Denkt

man sich eine Fläche letzterer Art so weit nach außen hin verschoben, daß sie virtuell wird, so kann in der Folge die betreffende Bindung in dem Sinne trotzdem noch wirksam bleiben, daß sie den zur verschwundenen Fläche benachbarten (also langsamer wachsenden) Flächen Stoff zuführt. Man sieht deshalb, daß es als normal betrachtet werden muß, wenn die an und für sich schwachen Wachstumstendenzen der Hauptflächen diejenigen der rasch wachsenden überdauern, daß sogar bei den oben angeführten Verhältnissen mit einer gesteigerten Wachstumstätigkeit in den Schlußstadien der Kristallisation gerechnet werden könnte. Diese Schlußfolgerung steht mit der oben formulierten Tendenz im besten Einklang, und es mag plausibel erscheinen, wenn eine zum Schluß gegebene akzessorische Stoffzufuhr auch als besondere Ursache eines akzessorischen Stoffansatzes betrachtet wird.

Der Vorgang der Stoffanlagerung auf den Hauptflächen in diesen Endstadien läßt sich vielleicht etwa so vorstellen, wie er bei Mineralien vom ausgesprochen planaren Typus (Glimmerminerale u. dgl.) bestehen muß. Bei den betreffenden Mineralarten liegen die Hauptbindungen in einer Ebene (der Basis) oder dieser stark benachbart, was zur ausgesprochenen Bevorzugung gerade dieser Ebene und zur weitgehenden Vernachlässigung aller anderen führt. Dies scheint aber eben dem zu entsprechen, was bei den Akzessorien vorgefunden wird, und man kann so weit gehen, im Schichtbau der betreffenden Gebilde eine gewisse Analogie zur bekannten Spaltbarkeit der planaren Mineralien zu erblicken.

Durch diesen (rein qualitativ-anschaulich gedachten) Deutungsversuch der Akzessorien wird eine Begründung der Retrogression nicht gegeben. Das ist zunächst auch deshalb nicht zu erwarten, weil die genannte Erscheinung wie früher betont eine solche ist, die mit normalen Wachstumsvorgängen, wie sie hier ins Auge gefaßt wurden, für gewöhnlich nicht verknüpft zu sein pflegt. Ihr Auftreten kann als Beweis gelten, daß solche normalen Vorgänge hier nicht allein ausschlaggebend sein können, sondern daß mit anderen vermutlich spezifischen Oberflächenphänomenen gerechnet werden muß. Als solche lassen sich zunächst Oberflächenströme ins Auge fassen, deren Auftreten speziell nach den oben gemachten Annahmen für wahrscheinlich gehalten werden muß. Auf ihren Einfluß, der sich zunächst im Sinne der einseitigen Stoffzufuhr fühlbar machen könnte, möchte man eventuell die Besonderheiten der Akzessorienanordnung zuschreiben, also speziell Erscheinungen wie die randliche Häufung, die gerichtete Staffelung der Gebilde u. dgl. Letztere Erscheinung könnte z. B. so gedeutet werden,

daß beim allmählichen Nachlassen einer von der Seite (einer Kante) her erfolgenden Stoffzufuhr das Ausscheidungsgebiet der Akzessorien sich nach und nach einengen würde, so daß ein Aufsteigen der Gebilde gegen die betreffende Kante hin stattfinden müßte.

In seiner überaus anschaulichen Theorie der Entstehung der Wachstumsakzessorien hat V. Goldschmidt sowohl die Anordnung wie auch die Gestalt der Gebilde speziell auch dadurch zu erklären versucht, daß er bei den gerichteten Oberflächenströmen mit der Anwesenheit und der Wirkung von Wirbel, rhythmischen Stauungen und anderen Spezialerscheinungen rechnet. Ob seinen Vorstellungen physikalische Realität zukommt, ob im besonderen das Vorhandensein derartiger Wirbel und Stauungen notwendigerweise eine entsprechende Abbildung im Stoffabsatz erfahren würde, kann hier nicht entschieden werden. Lediglich sei darauf hingewiesen, daß es möglich erscheint, die Anordnungs- und Gestaltsverhältnisse der Akzessorien, insbesondere auch die Retrogressionserscheinung auch ohne diese Annahmen zu erklären.

Die Grundtatsache, die bei einem Schichtsystem mit Retrogression (Stufenbau) betont werden muß, ist die nur unvollständige Annäherung der Randpartien bei sich überlagernden Schichten. Es ist naheliegend, anzunehmen, daß es wachstumsphysikalische Ursachen sind, die ein stärkeres Aneinanderrücken der Randschichten verhindern, was z. B. dann gegeben wäre, wenn für die oben liegende Schicht die randferne Stoffauflagerung sich wesentlich leichter vollziehen würde als eine in der schmalen peripherischen Randzone statthabende Stoffanlagerung. Nach den Untersuchungen von W. Kossel und J. N. Stranski (17, 18, 19, 27) vollziehen sich aber beim Kristallwachstum mit besonderer Vorliebe diejenigen Stoffanlagerungen, die mit dem größten Energiegewinn verbunden sind. Gleichzeitig geht aus ihren Darlegungen hervor, daß die zwei eben betrachteten Anlagerungsmöglichkeiten energetisch ganz verschieden zu bewerten sind, infolgedessen auch verschieden bevorzugt und (statistisch wenigstens) verschieden häufig sein müssen. Untersuchungen von M. Straumanis (28) über das Wachstum von Zink- und Kadmiumkristallen im Metaldampf zeigten, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen ein Kristallaufbau resultiert, der einerseits mit den erwähnten Theorien von Kossel und Stranski in Übereinstimmung steht, andererseits aber mit dem allgemeinen Bau der natürlichen Akzessorien die auffallendste Ähnlichkeit besitzt. Wenn, wie man annehmen möchte, der natürliche Oberflächenbau eine im Prinzip analoge Erklärung zulassen würde, so wäre die Akzessorienerscheinung mit ihrer überaus weiten Verbreitung eine beachtenswerte

Bestätigung der genannten Wachstumstheorien, zumindestens in ihrer Anwendung auf die Endphasen des Stoffansatzes.

Dabei beweist aber schon die Variabilität der Akzessorien, wie sie im II. Abschnitt zum Ausdruck gebracht wurde, daß im einzelnen mit ganz beträchtlich verschiedenen Verläufen des akzessorischen Stoffansatzes gerechnet werden muß. Allein die Tatsache, daß die nämliche Flächenlage ein und desselben Minerals je nach Umständen Gebilde von ganz verschiedenen Typen tragen kann, zeigt die Abhängigkeit von den näheren äußeren Umständen. Wie beim gewöhnlichen Kristallisationsprozeß die Keimbildung durch äußere Faktoren beeinflusst werden kann, so wird auch der mono- oder polyzentrische Akzessorienansatz in diesem Sinne Abhängigkeitsbeziehungen zeigen. Dabei ist es wahrscheinlich, daß bei der ersten Anlage der Konturen der einzelnen Gebilde sowohl die Hauptkanten des Kristalls wie auch die Anwesenheit von Nachbargebilden ihren Einfluß fühlbar machen werden. Auch scheint der Einfluß, der von einer überdeckt werdenden Netzebene ausgeht, von Fall zu Fall verschieden stark zu sein. Am wenigsten scheint sie sich Geltung zu verschaffen in jenen Fällen, wo die gekrümmte Ausbreitung der Schichtlinien eine nur geringfügige Anpassung an kristallonomische Richtungen verrät. Die Tatsache, daß Gebilde dieser Art an künstlichen Kristallen relativ häufig angetroffen wurden, mag dahin deuten, daß der Stoffansatz verhältnismäßig schnell erfolgte. Sobald geradlinige Schichtabgrenzungen in Erscheinung treten, wird die Beeinflussung durch die untere Netzebene wahrscheinlich, wobei die Tatsache, daß die Übereinstimmung der Schichtlinien mit Gittergeraden noch keineswegs zu einfach-rationalen Symbolen zu führen braucht, mit früher erwähnten Tatsachen im Einklang steht. Daß in sehr vielen Fällen eine solche Symbolisierung gegeben oder sehr annähernd realisiert ist, stimmt mit der Vorstellung überein, daß stark belastete Gittergeraden bevorzugte Abschlußrichtungen der Schichten darstellen werden. Bei allen derartigen Betrachtungen ist zu betonen, daß die durch gewöhnliche mikroskopische und goniometrische Untersuchungen gewonnenen Einblicke sich bereits auf eine sehr starke Summierung der Schichten beziehen, für die eine strenge Betrachtungsweise Geltung hätte.

Wenn angesichts der komplizierten strukturell-chemischen Verhältnisse, die für manche der untersuchten Mineralarten bestehen, ferner angesichts der gewöhnlich ganz ungenügenden Präzisierung der beim Wachstum herrschenden äußeren Bedingungen, fürs erste auf eine schärfere Formulierung der Verhältnisse verzichtet werden muß, so dürfte es doch jetzt schon als höchst wahrscheinlich gelten, daß das morpho-

logische Bevorzugtsein einer Fläche und das Akzessorienphänomen im Gitterbau einen gemeinsamen Hintergrund besitzen. In diesem Sinne wäre ein kausaler Zusammenhang zwischen phänomenologischer Morphologie und Akzessorien gegeben und der eingangs erwähnte Zusammenhang zwischen beiden verständlich.

V.

Im folgenden mögen einige zusammenfassende Angaben über die in den Tafeln abgebildeten Kristallflächen gegeben werden, die auch als Legenden zu den betreffenden Figuren benutzt werden können. Auf den Tafeln 6—8 ist die Vergrößerung eine 15—30fache; auf Tafel 9 eine 40fache.

Taf. 6, Fig. 1. Topas von Spitzkopje, S.-W.-Afrika¹. {401} Polyzentrisch angeordnete Akzessorien der Symmetrie C_2 . Sie stehen denjenigen von Taf. 6, Fig. 2 nahe, doch sind sie mit ihren deutlich gewölbten Scheinflächen und regelmäßig gekrümmten Konturen und Graten eindeutiger dem Typus 2 zuzuordnen als jene. Die Tabulette ist z. T. groß entwickelt. Die Analogie mit den von N. Senn (26) beschriebenen 401-Akzessorien am Topas von Rukuba ist deutlich und größer als bei Taf. 6 Fig. 2. Allerdings macht sich eine stärkere Zuspitzung der Individuen nach oben bemerkbar.

Taf. 6, Fig. 2. Topas von Spitzkopje, S.-W.-Afrika. {401} Polyzentrisch angeordnete Akzessorien vom Typus 2—3. Symmetrie C_2 . Ein deutliches Aufsteigen der Individuen gegen die (oben gelegene) Basis hin ist im Bilde gut sichtbar. Die Gebilde weisen eine gewisse Ähnlichkeit mit den von N. Senn (l. c.) beschriebenen, doch ist die Langstreckung hier wesentlich ausgeprägter, sowie auch die Zuspitzung nach oben. Der lange, geradlinige Verlauf der Seitenkanten am größten Individuum bedingt die Annäherung zu Typus 3.

Taf. 6, Fig. 3. Topas von Spitzkopje, S.-W.-Afrika (gleicher Kristall wie Fig. 2). {413} Polyzentrisch angeordnete Akzessorien vom Typus 1 mit fast kreisrundem Querschnitt. Die Tabulette ist deutlich bis vorherrschend entwickelt. Besonders regelmäßig geformt ist das helle Individuum an der oberen Kante.

Taf. 6, Fig. 4 u. 5. Topas von Brasilien. {112} Die hier wiedergegebenen polyzentrisch angeordneten Akzessorien stellen den ganz reinen Typus 3 dar. Nach oben hin, also gegen die Spitze des Kristalls (die Basis fehlt) ist die Scheinfläche vollkommen kegelartig gerundet. Gegen das Prisma hin ist eine pseudoebene Scheinfläche entwickelt. Das in Fig. 5 links oben gelegene Individuum, das im Gegensatz zu den anderen eine Tabulette trägt, zeigt die Tendenz, auch seitlich ebene Scheinflächen zu entwickeln. Die Angaben von N. Senn (l. c.) deuten auf etwas analoge Entwicklungstendenzen bei {112} der Rukubatopase.

Taf. 6, Fig. 6. Topas von unbekanntem Fundort. {021} Die Akzessorien sind hier von wulstigem Habitus und etwas undeutlicher Typenzugehörigkeit (? Typus 1). Bemerkenswert ist das überaus deutlich entwickelte Randgebiet, das sich von dem Hauptflächenareal scharf abhebt, und in welchem die Individualisierung der Ge-

1) Die in Fig. 1, 2 und 3 abgebildeten Flächen wurden an Kristallen beobachtet, die der hiesigen Sammlung von Herrn Dr. C. Friedlaender überlassen wurden.

bilde ganz mangelhaft ist. In der Figur ist die nach oben verlaufende Kante die gegen (111), die abwärts gerichtete die gegen (120). Auf der rechten (nicht abgebildeten) Seite der Fläche ist zur ersten, nicht aber zur zweiten eine symmetrische Randpartie entwickelt. Auf der gegenüberliegenden, (021)-Fläche des Kristalls sind wiederum gegen beide (111)-Nachbarn Randpartien entwickelt, dagegen keine gegenüber dem Prisma {120}.

Taf. 7, Fig. 1. Topas von Thomas Range. {110} Polyzentrisch angeordnete und lokal stark gehäufte Akzessorien, die dem Typus 4 sehr nahestehen, indem der Schichtlinienverlauf zwar nahezu, aber nicht ausnahmslos geradlinig in Erscheinung tritt. Der vierseitige Querschnitt ist auffallenderweise derart, daß die horizontale Symmetrieebene nicht zum Vorschein gebracht wird. Die Individuen sind einem großen Gebilde von scheinbar ähnlichem Typus aufgelagert. Von letzterem sind die gegen oben (also gegen die Bipyramiden hin) und gegen die rechte, vordere Prismenfläche hin gerichteten Flächen sowie der Grat zwischen beiden sichtbar. Speziell die aufgelagerten Individuen zeigen den Schichtbau mit aller Deutlichkeit.

Taf. 7, Fig. 2. Topas von Thomas Range (gleicher Kristall wie Fig. 1). {120} Polyzentrisch angeordnete Akzessorien von langgestreckt-elliptischem Querschnitt, deren kontinuierlich verlaufende Scheinflächen die Zuordnung zum Typus 1 ergeben. Auffallend ist der scheinbar hochsymmetrische Charakter der Gebilde angesichts der C_4 -Symmetrie der Fläche. Ein merklicher Unterschied der Ausbildung ist dadurch gegenüber den von N. Senn (l. c.) an Rukubatopasen beschriebenen gegeben.

Taf. 7, Fig. 3. Topas von Rukuba Tin Mines, Nigeria¹). {110} Die polyzentrisch angeordneten Akzessorien entsprechen scharf den Zeichnungen von N. Senn (l. c.). Sie werden hier als Beispiele vom Typus 4 angeführt, wobei allerdings auf die besonders starke, in unregelmäßigen Abständen erfolgende Retrogression aufmerksam zu machen ist. Sie bringt es mit sich, daß eine Gratbildung in nur unvollständigem Maße zustande kommt. Interessant ist der Vergleich dieser Bildungen mit denen von Taf. 7, Fig. 1, die der gleichen Flächenlänge der Mineralart angehören. Die zutage tretenden, sehr auffälligen Unterschiede sind vermutlich den auf beiden Lagerstätten verschiedenen Bildungsbedingungen zuzuschreiben.

Taf. 7, Fig. 4. Topas von Aduntschilon. {011} Polyzentrisch angeordnete und recht kräftig entwickelte Akzessorien, die dem 4. Typus sehr nahestehen. Eine vorsichtige Betrachtung zeigt, daß die nach oben verlaufenden Seiten des dreieckigen Querschnittes an den meisten Individuen schwache Rundungen aufweisen, womit eine Tendenz gegen Typus 3 gegeben ist. N. Senn (l. c.) bildet eine prachtvolle (011)-Fläche eines Kristalls vom selben Fundort ab. Dort handelt es sich um reine Gebilde vom 3. Typus. Die Tabulette macht sich an vorliegendem Kristall stärker bemerkbar als dort. Die Symmetrie C_4 ist ausgesprochen, die Tendenz einer Schuppung gegen die (oben gelegene) Basis hin nur angedeutet.

Taf. 7, Fig. 5. Fluorit von Weardale, England. {100} Die Figur zeigt einen Ausschnitt der monozentrisch angelegten, sehr kräftig entwickelten Schichtstufen, die auf den Würfelflächen dieses Individuums wie vieler anderer Fluoritkristalle erscheinen. Die Umgrenzung der Schichtstufen kann trotz mannigfaltigen Unregelmäßigkeiten in großen Zügen als geradlinig beschrieben werden und ergibt einen ditetragonalen Querschnitt. Auffallenderweise ist die Gratbildung auf 4 der

1) Der Schreibende verdankt den Kristall, an dem diese Figur aufgenommen wurde, Herrn Aubrey E. Horn in Korot Nigeria.

8 Ecken des Querschnittes beschränkt, so daß der resultierenden Gestalt die Bedeutung eines »Tetrakishexaeders« zugeschrieben werden müßte. Der Kristall ist ein Penetrationszwilling, und es kann festgestellt werden, daß die Zentralachsen der Akzessorien dort auftreten, wo die Würfelkante des einen Individuums die Würfelfläche des anderen durchsticht. Eine (allerdings minimal) hervortretende Würfecke ist in der Figur als dunkles Dreieck sichtbar.

Taf. 7, Fig. 6. Granat von Shinano, Japan. {224} Polyzentrisch angeordnete, vierflächige Akzessorien, die wegen einer der schmalen gegenüberliegenden, deutlich gerundeten Hinterfläche dem Typus 3 zuzuordnen sind. Die gerundete Fläche setzt für gewöhnlich an den 2 Seitenflächen mit deutlichen Graten ab. Von G. Kalb (14) werden diese Akzessorien als fünfseitig angegeben, indem 2 Flächen mit einem in der Symmetrieebene liegenden Grat an Stelle der gerundeten Fläche angeführt werden. Eine solche Ausbildung war an dem vorliegenden Kristall nicht zu beobachten. Auffallenderweise sind auch die in der Figur von G. Kalb eingetragenen Schichtlinien am vorliegenden Kristall nicht zu sehen. Es liegt hier eines der seltenen Beispiele vor, in denen ein Schichtbau unter den gewöhnlichen Beobachtungsbedingungen nicht in Erscheinung gebracht werden kann.

Taf. 8, Fig. 1. Apatit vom Maderanertal. {1011} Polyzentrisch angeordnete Individuen, mit unsymmetrisch zweieckig verlaufendem Schichtliniensystem. Die Gratbildung ist deutlich, und es können die Individuen somit als typische Vertreter vom 2. Typus angesprochen werden.

Taf. 8, Fig. 2. Apatit vom Maderanertal (gleicher Kristall wie Fig. 1). {1012} Trotz deutlicher Rundung der Scheinflächen tritt eine ausgesprochene Gratbildung zutage. Die Akzessorien gehören somit dem Typus 2 an, wobei freilich eine Annäherung an den 4. Typus unverkennbar ist. Die Anlehnung der Schichtlinien an gewisse Kanten der Fläche ist deutlich sowie auch die Tatsache, daß die rechtsliegende Kante offensichtlichen Einfluß auf die Plazierung der Zentralachsen der einzelnen Individuen hat.

Taf. 8, Fig. 3. Apatit vom Maderanertal (gleicher Kristall wie Figg. 1, 2). {2021} Ein schön entwickeltes Gebilde bedeckt beträchtliche Teile der langen, schmalen Fläche, doch sind in untergeordneter Ausbildung weitere, ähnliche vorhanden, so daß auch in diesem Fall polyzentrische Entwicklung vorhanden ist. Das sichelförmige Gebilde mit stark ausgeprägter Tabulette nähert sich stark dem dritten Typus, indem die Schichtlinien nach oben und links hin nahezu geradlinig umgrenzt sind. In Wirklichkeit handelt es sich um schwach gebogene Schichtlinien, die auf die Zugehörigkeit zum 2. Typus hinweisen. Ein ausgezeichnetes Beispiel der Symmetrie C_1 .

Taf. 8, Fig. 4. Apatit vom Maderanertal. {1010} Rein monozentrisch entwickeltes Schichtliniensystem mit fünfseitiger Umgrenzung, das zur Entwicklung eines Individuums vom Typus 4 führt. Die Schichtlinien verlaufen parallel den Kanten der Fläche, die zugleich auch die wichtigsten Zonen der Kristallart darstellen. (Vgl. die Zeichnung von G. Kalb (13).)

Taf. 8, Fig. 5. Pyrit von Traversella. {111} Akzessorien vom Typus 2 mit »sphärisch« dreieckigem Querschnitt und groß entwickelter Tabulette. Sie stehen den Gebilden vom 4. Typus bereits recht nahe. Eine eingehende Beschreibung dieses Kristalls befindet sich in (25).

Taf. 8, Fig. 6. Analcim von den Zyklopeninseln. {100} Die Akzessorien zeigen auffallend starke Anlehnung an Rundkegelgestalt mit kräftig hervortreten-

dem, verstärkt erscheinendem Apex. Von diesem aus breitet sich eine feine Riefung über das ganze Gebilde aus. Es handelt sich um »Längslinien« oder »Rieselungen« nach V. Goldschmidt. Charakteristisches Gebilde vom Typus 1. Auch auf den Flächen {211} der Kristalle erscheinen analoge Gebilde, die aber wesentlich länger gestreckt sind, wobei die bevorzugte Richtung etwa parallel der Kante [400/211] liegt. In diesen Gebilden treten periodisch abrupte Wechsel der Scheinflächenneigung auf, durch die eine gewisse Quergliederung hervorgerufen wird. Apex und »Längslinien« sind ebenfalls vorhanden.

Taf. 9, Fig. 1. Zinnstein von Schlaggenwald. {210}¹⁾ Die überaus reichlich entwickelten Akzessorien, welche dem Typus 1 angehören und elliptischen Querschnitt zeigen, lassen besonders deutlich die Staffelung oder Schuppung der Einzelindividuen erkennen. Es ist leicht festzustellen, daß auf der ganzen Fläche ein Aufsteigen der Gebilde von rechts nach links hin erfolgt, also von (140) gegen (400) hin, ferner, daß ein Aufsteigen von der Mitte weg gegen die beiden Enden hin (also gegen die Basis) stattfindet. Die Gebilde sind analog, aber nicht identisch mit den von J. Heilmaier (6) am Zinnerz von Araca abgebildeten 240-Akzessorien.

Taf. 9, Fig. 2. Granat von Shinano (Japan) (gleiches Individuum wie Taf. 7. Fig. 6). {110} Polyzentrisch angeordnete, vierkantige Terrassen von rhombischem Querschnitt (Typus 4). Die Abweichung der Schichtlinien von den [111]-Kanten der Grundfläche ist stellenweise sehr auffallend. Im Laufe des Stoffansatzes hat die Zahl der Zentren zugenommen. Ihre Verteilung ist unregelmäßig.

Literaturverzeichnis.

1. J. W. H. Adam, Covellin von Alghero in Sardinien. Beitr. Krist. u. Min. 3, 1. 1925.
2. H. Förstner, Über die Feldspäthe von Pantelleria. Z. Krist. 8, 125. 1884.
3. V. Goldschmidt, Formensystem aus Accessorien, abgeleitet am Topas. Z. Krist. 40, 377. 1905.
4. V. Goldschmidt, Über Wachstumsgebilde. Beitr. Krist. u. Min. 2, 167. 1919—24.
5. P. Groth, Physikalische Krystallographie S. 668. Leipzig 1905.
6. J. Heilmaier, Über Zinnerz (Zinnstein). N. Jb. Min. (A) 61, 403. 1930.
7. J. Jakob, Robert L. Parker und E. Brandenberger, Über einen neuen Skapolithfund im Tessin. Schw. Min. u. Petr. Mitt. 11, 267. 1931.
8. G. Kalb und W. Witteborg, Die Vizinalfiguren der Rhomboederflächen des β -Quarzes. N. Jb. Min. (A) 56, 334. 1928.
9. G. Kalb, Die morphologische Bedeutung der Vizinalfiguren des Quarzes. Ctbl. Min. (A) 8, 324. 1928.
10. G. Kalb, Typische vierseitige Vizinalpyramiden auf parallelkantigen, viereckigen Grundflächen holodrischer Kristalle. Z. Krist. 73, 266. 1930.
11. — Typische dreiseitige Vizinalpyramiden auf dreieckigen Grundflächen. Z. Krist. 73, 561. 1930.
12. — Die morphologische Bedeutung der dreiseitigen Vizinalpyramiden auf dreieckigen Grundflächen. Z. Krist. 74, 205. 1930.

1) Das Bild ist auf die Seite gelegt. Für die Betrachtung kommt die rechte Kante nach unten.

13. G. Kalb, Abhängigkeit der Gestalt der Vizinalpyramiden von der Trachtausbildung der Kristalle. Z. Krist. 74, 469. 1930.
14. — Vizinalerscheinungen auf den Hauptflächen isoharmonischer Kristallarten. Z. Krist. 75, 341. 1930.
15. — Über Vizinalflächen und Vizinalkanten der Kristalle. Z. Krist. 81, 333. 1934.
16. G. Koch, Phosgenit von Monteponi (Sardinien). N. Jb. Min. (A) 59, 97. 1929.
17. W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 185. 1917.
18. — in Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie 1. Leipzig 1928.
19. — Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum. Naturw. 18, 901. 1930.
20. O. Mügge, Über Quarz als geologisches Thermometer. Ctbl. Min. 1921, 609.
21. K. Müller, Calcit von Andreasberg und dessen Akzessorien auf Basis und Prisma. N. Jb. Min. (A) 59, 97. 1929.
22. L. Oberföll, Über Titanit. N. Jb. Min. (A) 62, 331. 1934.
23. Robert L. Parker, Einige Beobachtungen an Schweizerquarzen. Schw. Min. u. Petr. Mitt. 10, 358. 1930.
24. — Die Kristallmorphologie im Lichte neuerer analytischer Untersuchungen. Fortschr. d. Min., Krist. u. Petr. 14, 75. 1930.
25. — und W. Q. Kennedy, Beobachtungen an einem Pyritkristall von Traversella. Schw. Min. u. Petr. Mitt. 9, 200. 1929.
26. N. Senn, Über Topas. N. Jb. Min. (A) 59, 369. 1929.
27. J. N. Stranski, Z. physik. Ch. 136, 259. 1928.
28. M. Straumanis, Das Wachstum von Metallkristallen im Metaldampf. Z. physik. Ch. (B) 18, 346. 1934.

Mineralogisch-Petrographische Sammlung der E. T. H., Zürich.

Eingegangen den 15. Februar 1932.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Über eine photographische Methode zur Messung des Gangunterschiedes einer schwach doppelbrechenden Kristallplatte im Ultravioletten.

Von

G. Szivessy und A. Dierkesmann in Bonn.

(Mit 4 Textfiguren.)

Es wird eine photographische Methode zur Messung des Gangunterschiedes einer schwach doppelbrechenden Kristallplatte angegeben; dieselbe ist apparativ einfacher als die bisherigen Methoden und gestattet im Ultravioletten Gangunterschiede von der Größe $1,5 \cdot 10^{-3}$ Wellenlängen unter günstigen Bedingungen mit 0,2—0,3% Genauigkeit zu bestimmen.

§ 1. Einleitung. Vor einiger Zeit wurde von Münster und dem einen von uns¹⁾ eine photographische Methode angegeben, welche den Gangunterschied einer schwach doppelbrechenden Kristallplatte im Ultravioletten zu messen ermöglicht; ist λ die Wellenlänge der benutzten Strahlung, so kann mit dieser Methode ein Gangunterschied von der Größe $1,5 \cdot 10^{-3} \lambda$ noch mit rund 1% Genauigkeit ermittelt werden. Die Durchführung gestaltet sich allerdings ziemlich kostspielig, namentlich wegen des hierbei zur Verwendung kommenden Soleilschen Kompensators.

Im folgenden soll eine ebenfalls für das Ultraviolette bestimmte photographische Methode besprochen werden, die sich einfacherer Hilfsmittel bedient und zudem den Vorteil besitzt, daß die angegebene untere Meßgrenze mit der etwas größeren Genauigkeit von 0,2—0,3% erreicht werden kann; sie stellt eine Art Modifikation des Braceschen Kompen-

1) G. Szivessy und Cl. Münster, Z. Physik 58, 13. 1929; 70, 750. 1931; G. Szivessy und A. Dierkesmann, Ann. Physik (5) 8, 515. 1929.

sators¹⁾ dar, indem gewissermaßen dessen Kompensatorplatte durch die zu messende schwach doppelbrechende Platte ersetzt wird²⁾.

§ 2. Prinzip des Meßverfahrens. Zwischen einem Polarisator und einem Analysator befinde sich die zu messende, schwach doppelbrechende Kristallplatte D , sowie (parallel zu D) eine nur das halbe Gesichtsfeld bedeckende doppelbrechende Platte H , die wir im folgenden kurz Halbschattenplatte nennen. Die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung von D bezeichnen wir mit x , die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung von H mit ξ ; v sei das Azimut der Schwingungsrichtung des Polarisators gegen x , w das Azimut der Schwingungsrichtung des Analysators gegen x , und ϱ das Azimut von ξ gegen die Schwingungsrichtung des Analysators. Diese gegenseitigen Lagen der Schwingungsrichtungen sind in Fig. 1 veranschaulicht, in welcher P die Schwingungsrichtung des Polarisators, A die Schwingungsrichtung des Analysators darstellt und die übrigen Buchstaben die eben angegebene Bedeutung besitzen.

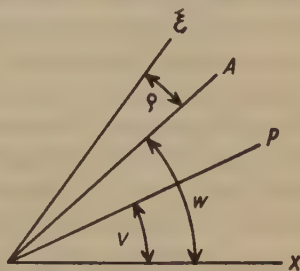


Fig. 1. Gegenseitige Lagen der Schwingungsrichtungen.

Wir denken uns nun die Anordnung mit parallelem, monochromatischem Lichte von der Wellenlänge λ (im Vakuum) beleuchtet, welches, vom Polarisator kommend, senkrecht auf die Platten D und H fällt und diese, sowie den Analysator durchsetzt; von den beiden Platten setzen wir voraus, daß ihre Absorptionen für die Wellenlänge λ verschwindend klein sind und bei allen Intensitätsbetrachtungen vernachlässigt werden dürfen. Die zu messende Phasendifferenz der Kristallplatte D bezeichnen wir für die Wellenlänge λ mit δ , die (als bekannt angenommene) Phasendifferenz der Halbschattenplatte H für dieselbe Wellenlänge

1) Zusammenfassende Darstellung des Braceschen Kompensators im Handb. d. Phys., herausgeg. von H. Geiger und K. Scheel 19, Kap. 28 (besondere Meßmethoden von G. Szivessy), Z. 21 und 30. 1928.

2) Der Bracesche Kompensator in seiner gebräuchlichen Form oder der von uns kürzlich beschriebene empfindliche Halbschattenkompensator (G. Szivessy, Z. Krist. 77, 239. 1931; G. Szivessy und A. Dierkesmann, Ann. Physik. (5) 11, 949. 1931; Z. Krist. 81, 169. 1932; Z. Instr. 52, 1932 [im Druck] kann im Ultravioletten nicht benutzt werden, da die zur Verwendung kommenden Glimmerblättchen trotz ihrer geringen Dicken schon im nahen Ultravioletten so beträchtlich absorbieren, daß die den betr. Meßverfahren zugrunde liegenden Voraussetzungen keineswegs mehr erfüllt sind.

mit Δ ; hierbei verstehen wir unter Phasendifferenz den (stets positiven) Phasenunterschied, mit der die beschleunigte Komponente der verzögerten vorausseilt.

Die Intensität des aus dem Analysator austretenden Lichtes wird in den beiden Gesichtsfeldhälften, die durch die Begrenzungslinie der Halbschattenplatte getrennt werden, im allgemeinen verschieden sein; sie läßt sich für jede der beiden Hälften mit Hilfe der bekannten Fresnelschen Intensitätsausdrücke für die Interferenzerscheinungen, welche Kristallplatten in parallelem, polarisiertem Lichte zeigen¹⁾, berechnen. Damit die beiden Hälften gleiche Intensität besitzen, d. h. Halbschatten eintritt, muß zwischen v , w , ϱ , δ und Δ eine gewisse Bedingung erfüllt sein; diese Halbschattenbedingung ist verschieden, je nachdem das vom Polarisator kommende Licht .

a) zuerst die Halbschattenplatte H und dann die zu messende Platte D ,

β) zuerst die zu messende Platte D und dann die Halbschattenplatte H durchsetzt.

Setzt man δ so klein voraus, daß δ^2 gegen 1 vernachlässigt werden darf, so folgt für die Halbschattenbedingung im Falle α

$$\sin 2w \sin \delta = \sin 2\varrho \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2}, \quad (1)$$

und im Falle β

$$\sin 2v \sin \delta = \sin 2(w - v + \varrho) \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2}; \quad (2)$$

diese beiden Gleichungen sind, wie man sieht, identisch mit den Halbschattenbedingungen des Braceschen Kompensators, falls sich dieser allein zwischen nicht gekreuzten Polarisatoren befindet und D die Rolle der Kompensatorplatte übernimmt.

Die Anordnung α zeichnet sich bezüglich ihrer Halbschattenbedingung durch größere Einfachheit aus, weil sie, wie (1) zeigt, vom Azimut v des Polarisators unabhängig ist. Trotzdem wollen wir bei den folgenden Betrachtungen stets die Anordnung β voraussetzen; bei dieser hängt zwar die Halbschattenbedingung gemäß (2) von v ab, man ist aber bei ihr in der Lage, die Halbschattenplatte sehr nahe an den Analysator heranzubringen, was zur Erzielung eines deutlichen Halbschattens erwünscht ist.

Die unbekannte Phasendifferenz δ kann nach (2) berechnet werden, wenn Δ , ϱ und $w - v$, sowie ein diesen Werten entsprechendes Halbschattenazimut v gemessen wurde; aus dem so gewonnenen δ

1) Vgl. z. B. Handb. d. Phys., herausgeg. von H. Geiger und K. Scheel 20, Kap. 11 (Kristalloptik von G. Szivessy), Z. 69 und 73. 1928.

folgt dann der Gangunterschied g der Platte D gemäß der Beziehung

$$g = \frac{\lambda}{2\pi} \delta. \quad (3)$$

Aus (2) folgt, daß man bei beliebigem Δ durch geeignete Wahl von $w-v$ und ϱ stets reelle Halbschattenazimute v erzielt. Man kann daher als Halbschattenplatte auch eine parallel zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte von beträchtlicherer Dicke benutzen; damit ist die technische Voraussetzung zur Verwendung des angedeuteten Meßverfahrens im Ultraviolettengeschaffen, da die Herstellung von Quarzplatten unterhalb einer gewissen Dicke nicht möglich ist.

Wir besprechen jetzt die zur Berechnung von δ gemäß (2) erforderliche Messung der Größen v , Δ und $w-v+\varrho$ einzeln.

§ 3. Messung von v . Wir denken uns die Anordnung entweder so getroffen, daß die Polarisatoren und die Halbschattenplatte H feststehen und die zu messende Platte D in ihrer Ebene drehbar angebracht ist; oder aber so, daß D feststeht, dagegen Polarisator, Analysator und Halbschattenplatte H gleichzeitig gemeinsam gedreht werden können. Beide Anordnungen sind, wie aus (2) ohne weiteres zu ersehen ist, einander völlig äquivalent; der Einfachheit halber, und um bei einem bestimmten Beispiel zu bleiben, wollen wir im folgenden die erstere Anordnung voraussetzen.

Wird das Azimut ϱ der Halbschattenplatte H und der Winkel $w-v$ zwischen den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren so gewählt, daß bei gegebenen Phasendifferenzen Δ und δ der Ungleichung

$$\delta > \left| \sin 2(w-v+\varrho) \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2} \right| \quad (4)$$

genügt wird, so erhält man gemäß (2) bei einer vollen Umdrehung der Platte D , analog wie beim Braceschen Kompensator, vier reelle Halbschattenazimute v , die wir mit v_1, v_2, v_3, v_4 bezeichnen, und für die

$$v_1 = v, \quad v_2 = \frac{\pi}{2} - v, \quad v_3 = \pi + v, \quad v_4 = \frac{3\pi}{2} - v. \quad (5)$$

geschrieben werden kann, wobei v das dem absoluten Betrage nach kleinste dieser Azimute sein möge.

Aus (5) folgt für das in (2) eingehende Halbschattenazimut v

$$2v = \frac{\pi}{2} - (v_2 - v_1) = (v_3 - v_2) - \frac{\pi}{2} = \frac{\pi}{2} - (v_4 - v_3) = (v_1 - v_4) + \frac{3\pi}{2}; \quad (6)$$

bei einer vollen Umdrehung der Platte D erhält man somit, ebenso wie beim Braceschen Kompensator, den gesuchten Winkel $2v$ aus den

gemessenen vier Halbschattenazimuten v_1, v_2, v_3, v_4 viermal, doch sind diese vier Werte auch hier wegen des linearen Zusammenhanges

$$\left[\frac{\pi}{2} - (v_2 - v_1) \right] - \left[(v_3 - v_2) - \frac{\pi}{2} \right] + \left[\frac{\pi}{2} - (v_4 - v_3) \right] - \left[(v_1 - v_4) + \frac{3\pi}{2} \right] = 0 \quad (7)$$

nicht unabhängig voneinander¹⁾.

Mit Rücksicht auf die später (§ 8) zu erörternde Justierbedingung bemerken wir noch, daß die Halbschattenazimute v_1, v_2, v_3, v_4 in zwei nicht anstoßenden, durch die Azimute

$$v_{(1)} = 0 \quad \text{und} \quad v_{(2)} = \frac{\pi}{2} \quad (8)$$

bzw.

$$v_{(3)} = \pi \quad \text{und} \quad v_{(4)} = \frac{3\pi}{2} \quad (9)$$

begrenzten Quadranten liegen, und zwar befinden sich zwei nicht um π auseinander liegende symmetrisch zur Halbierungslinie dieser Quadranten; aus (5), (8) und (9) folgt nämlich

$$v_1 - v_{(1)} = v_{(2)} - v_2 = v_3 - v_{(3)} = v_{(4)} - v_4 (= v). \quad (10)$$

§ 4. Photographische Bestimmung der Halbschattenazimute. Die Halbschattenazimute v_1, v_2, v_3, v_4 sind offenbar dadurch ausgezeichnet, daß bei ihnen die beiden durch die Begrenzungslinie der Halbschattenplatte getrennten Hälften des Gesichtsfeldes gleiche Intensität zeigen, während sie bei jedem anderen Azimut v einen Intensitätsunterschied aufweisen.

Bei einer Messung im sichtbaren Spektralgebiet könnte die Bestimmung der Halbschattenazimute in der üblichen Weise okular erfolgen, indem mittels einer Lupe oder eines kleinen Fernrohrs scharf auf die Begrenzungslinie der Halbschattenplatte eingestellt wird.

Im ultravioletten Spektralgebiet dagegen, für das unsere Methode bestimmt ist, muß man die Ermittlung der Halbschattenazimute photographisch durchführen, indem die Blende, auf der die Halbschattenplatte befestigt ist, photographiert wird. Das Bild der Blende erscheint dann, ähnlich wie das Gesichtsfeld bei einer im Sichtbaren ausgeführten okularen Messung, von der Begrenzungslinie der Halbschattenplatte durchzogen und zerfällt somit in zwei Hälften, die bei jedem der vier Halbschattenazimute v_1, v_2, v_3, v_4 gleiche Schwärzung besitzen. Geht man

1) G. Szivessy, Z. Physik 54, 594. 1929.

durch Drehen der Platte D in ein von einem Halbschattenazimut abweichendes Azimut v über, so erscheinen die beiden Hälften verschieden stark geschwärzt, und zwar in entgegengesetztem Sinne, je nachdem die Drehung aus der Halbschattenstellung heraus nach der einen oder anderen Seite hin erfolgte. Dieses Verhalten wird durch Fig. 2 veranschaulicht, welche die Wiedergabe der photographisch aufgenommenen Halbschattenblende bzw. Halbschatten-



Fig. 2. Photographische Halbschattenbestimmung.

platte bei verschiedenen Azimuten darstellt; v_h entspricht der Halbschattenstellung, während v_a und $v_{a'}$ bzw. v_b und $v_{b'}$ Azimuten entsprechen, die von v_h in entgegengesetztem Sinne gleich weit abliegen.

Beim Aufsuchen des Halbschattenazimutes v_h wird natürlich der umgekehrte Weg eingeschlagen. Es gelingt zunächst stets leicht, zwei Azimute zu finden (z. B. $v_{a'}$ und $v_{b'}$ in Fig. 2), bei welchen die beiden Hälften der Aufnahmen entgegengesetzte Schwärzungsunterschiede zeigen, zwischen denen also das Halbschattenazimut v_h liegen muß; durch allmähliches weiteres Einengen des Intervalls ($v_{a'}$, $v_{b'}$) und photographische Bestimmung der so gewonnenen kleineren Intervalle [z. B. des Intervalls (v_a , v_b) in Fig. 2] gelingt es bei einiger Übung unschwer, das gesuchte Halbschattenazimut v_h zu finden, bei welchem dann die Schwärzungen zu beiden Seiten der Trennungslinie tatsächlich gleich sind.

Diese Methode zur photographischen Bestimmung von Halbschattenazimuten wurde zuerst von Münster und dem einen von uns anlässlich des in § 1 erwähnten Meßverfahrens beschrieben; bezüglich der technischen Einzelheiten der Durchführung genügt es, auf die dort gemachten Angaben zu verweisen¹⁾. Wir möchten hier nur noch bemerken, daß sich die photographische Ermittlung eines Halbschattenazimutes unter sonst gleichen Versuchsbedingungen mindestens mit derselben Genauigkeit ausführen läßt, wie die okulare Ermittlung im sichtbaren mittleren Spektralgebiet.

§ 5. Empfindlichkeit der Halbschatteneinstellungen. Die Empfindlichkeit der Halbschatteneinstellungen ist um so größer, je geringer die Intensität des Gesichtsfeldes bei den Halbschattenazimuten ist, und je stärker die Intensitätsänderung der beiden Gesichtsfeldhälften wird, wenn um einen sehr kleinen Winkel aus einem Halbschattenazimut herausgedreht wird. Als Maß für diese Empfindlichkeit kann die als

1) G. Szivessy und Cl. Münster, Z. Physik. 53, 36, 49. 1929.

Halbschattenempfindlichkeit zu bezeichnende Größe¹⁾

$$h = \left| \frac{\frac{\partial I}{\partial v}}{I} \right|$$

genommen werden, wobei I die Intensität des Gesichtsfeldes in der Halbschattenstellung und $\frac{\partial I}{\partial v}$ den Wert dieses Differentialquotienten für eine der beiden Gesichtsfeldhälften bedeutet. Berechnet man h für die nicht von der Halbschattenplatte bedeckte Gesichtsfeldhälfte unter Benutzung des in § 2 erwähnten Ausdrucks für I , so ergibt sich

$$h = \left| \frac{\sin 2(w-v) - \sin 2w \operatorname{tg} \frac{\delta}{2} \sqrt{\sin^2 \delta - \sin^2 2(w-v+\varrho) \operatorname{tg}^2 \frac{\Delta}{2}}}{\cos^2(w-v) - \frac{1}{2} \sin 2w \operatorname{tg} \frac{\delta}{2} \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2} \sin 2(w-v+\varrho)} \right|.$$

Wie man sieht, wird h bei gegebenen Phasendifferenzen δ und Δ um so größer, je näher $w-v$ bei $\frac{\pi}{2}$ und je näher ϱ bei 0 oder $\frac{\pi}{2}$ liegt; zur Erzielung einer großen Halbschattenempfindlichkeit müssen daher die Schwingungsrichtungen der beiden Polarisatoren gekreuzt sein und die Hauptschwingungsrichtungen der Halbschattenplatte möglichst parallel und senkrecht zur Schwingungsrichtung des Analysators liegen.

Aus photographisch-technischen Gründen empfiehlt es sich aber unter Umständen (bei sehr kleinem δ oder geringer Intensität der zur Verfügung stehenden Lichtquelle), die Kreuzung der Polarisatoren nicht ganz vollständig zu machen, da sonst I zu gering ist und bei einem kleinen Herausdrehen aus der Halbschattenstellung die auf der photographischen Platte erzielte Kontrastwirkung nicht hart genug wird; der hierdurch gewonnene Vorteil überwiegt dann den Nachteil der etwas geringeren Halbschattenempfindlichkeit.

§ 6. Messung von Δ und $w-v+\varrho$. Als Halbschattenplatte wird, wie schon in § 2 bemerkt, eine parallel zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte genommen, deren Phasendifferenz Δ (bei geeigneter Wahl von $w-v$ und ϱ) einen größeren Wert besitzen kann. Zur Bestimmung von Δ kann daher irgendeine Methode zur Messung mittlerer Phasendifferenzen benutzt werden.

1) Vgl. Handb. d. Phys., herausgeg. von H. Geiger und K. Scheel¹⁹, Kap. 28 (besondere Meßmethoden von G. Szivessy), Z. 7. 1928.

Es ist am einfachsten, die Dicke der Quarzplatte so gering zu machen, daß ihre Phasendifferenz im ganzen sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet kleiner ist als 2π ; in diesem Falle genügt es, die Phasendifferenz Δ' für irgendeine Wellenlänge λ' des sichtbaren Gebietes okular mit Hilfe einer der bekannten Methoden zu messen¹⁾, denn da die Hauptbrechungsexponenten des Quarzes für die erreichbaren Wellenlängen mit großer Genauigkeit bekannt sind²⁾, kann dann die Phasendifferenz Δ für jede andere Wellenlänge λ des sichtbaren und ultravioletten Gebietes mittels der Beziehung

$$\Delta = \Delta' \frac{n_o - n_o'}{n'_e - n_o'} \cdot \frac{\lambda'}{\lambda} \quad (11)$$

berechnet werden, in welcher n_o den ordentlichen, n_e den außerordentlichen Brechungsindex für die Wellenlänge λ und n_o' , n'_e die entsprechenden Größen für die Wellenlänge λ' bedeuten.

Erforderlichenfalls kann die Messung von Δ im Ultravioletten aber auch direkt photographisch erfolgen, und zwar entweder mit Hilfe des Soleilschen Kompensators mit Halbschattenvorrichtung³⁾, oder mittels des Sénarmontschen Kompensators $\left(\frac{\lambda}{4}\text{-Platte}\right)$ mit Halbschattenvorrichtung, wobei als $\frac{\lambda}{4}$ -Platte ein auf diese Wellenlänge eingestellter Soleilscher Kompensator dient⁴⁾.

Die Winkel $w - v$ und ϱ sind natürlich von der Wellenlänge λ der benutzten Strahlung unabhängig; es genügt daher, die in (2) eingehende Größe $\sin 2(w - v + \varrho)$ für irgendeine Wellenlänge λ' des sichtbaren Gebietes zu bestimmen. Man ersetzt zu diesem Zwecke die zu messende doppelbrechende Platte D durch eine dünne Glimmerplatte, deren Phasendifferenz $\bar{\delta}$ $\left(0 < \bar{\delta} < \frac{\pi}{2}\right)$ eine (4) entsprechende Bedingung erfüllen muß und für λ' mittels einer der für das sichtbare Gebiet geeigneten Methoden⁵⁾ gemessen wird. Durch Drehen dieser Glimmerplatte in ihrer Ebene bekommt man vier Halbschattenazimute \bar{v}_1 , \bar{v}_2 ,

1) Z. B. mit Hilfe des Soleilschen Kompensators mit Halbschattenvorrichtung (G. Szivessy, Verh. physikal. Ges. 21, 271. 1919; Z. Physik 29, 372. 1924; Z. Instr. 46, 454. 1926; Handb. d. Phys., herausgeg. von H. Geiger und K. Scheel, 19, Kap. 28, Z. 20 und 32. 1928.)

2) F. F. Martens, Ann. Physik (4) 6, 628. 1901; vgl. auch Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen. 5. Aufl. Bd. 2 Tab. 167. Berlin 1923.

3) G. Szivessy und Cl. Münster, Z. Physik 53, 32. 1929.

4) G. Szivessy und A. Dierkesmann, Ann. Physik (5) 3, 515. 1929.

5) Vgl. S. 259, Fußnoten 1 und 2.

\bar{v}_3, \bar{v}_4 , für welche ein Zusammenhang ähnlich wie (5) besteht, und die einen analog (6) zu bestimmenden Halbschattenwinkel \bar{v} liefern; die Ermittlung dieser Halbschattenazimute erfolgt für die Wellenlänge λ' okular nach dem zu Beginn des § 4 erwähnten Verfahren. Aus $\bar{\delta}$ und \bar{v} folgt dann mittels (2)

$$|\sin 2(w - v + \varrho)| = \sin 2|\bar{v}| \cdot \sin \bar{\delta} \cdot \left| \cotg \frac{\Delta'}{2} \right|, \quad (12)$$

wobei Δ' wieder die Phasendifferenz der Halbschattenplatte für die Wellenlänge λ' bedeutet.

§ 7. Bestimmung des Gangunterschiedes g und der Hauptschwingungsrichtungen. Die Berechnung der gesuchten Phasendifferenz δ aus den Beobachtungselementen erfolgt mittels (2). Da δ nach § 2 so klein ist, daß δ^2 gegen 1 vernachlässigt werden kann, so ergibt sich aus (2)

$$\delta = \frac{|\sin 2(w - v + \varrho)|}{\sin 2|v|} \cdot \left| \tg \frac{\Delta}{2} \right|; \quad (13)$$

hierin sind $2|v|$, Δ und $|\sin 2(w - v + \varrho)|$ gemäß (6), (11) und (12) bestimmt. Den gesuchten Gangunterschied g von D erhält man aus (13) und (3).

Es bleiben jetzt noch die beiden Hauptschwingungsrichtungen von D zu ermitteln. Ist $w - v = \frac{\pi}{2}$, d. h. sind die Schwingungsrichtungen der Polarisatoren gekreuzt, so liegen bei den Azimuten (8) und (9) die beiden Hauptschwingungsrichtungen von D parallel zu den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren. Welche der beiden Hauptschwingungsrichtungen die beschleunigende x ist, läßt sich, wie eine einfache Überlegung zeigt, mit Hilfe der Halbschattenazimute (6) entscheiden, falls die Vorzeichen der in (2) auftretenden Größen $\sin 2(w - v + \varrho)$ und $\tg \frac{\Delta}{2}$ bestimmt wurden. Einfacher ergibt sich diese Entscheidung in folgender Weise: Der Kristallplatte D wird (bei gekreuzten Polarisatoren und nicht vorhandener Halbschattenplatte H) das ungefähre Azimut $\frac{v_{(2)} - v_{(1)}}{2}$ oder $\frac{v_{(3)} - v_{(2)}}{2}$ erteilt, wobei $v_{(1)}, v_{(2)}, v_{(3)}$ durch (8) bzw. (9) gegeben sind. Man erhält dann offenbar maximale Aufhellung des Gesichtsfeldes, die okular bzw. photographisch festgestellt werden kann. Wird nun ein schwach gedrücktes, ursprünglich spannungsfreies Quarzglasplättchen¹⁾ so in den

1) Spannungsfreie Quarzglasplättchen in der Größe von Mikroskopierdeckgläschen lieferte uns die Firma B. Halle in Berlin-Steglitz.

Strahlengang gebracht, daß die Schwingungsrichtung des Polarisators gegen die Druckrichtung das Azimut $+\frac{\pi}{4}$ oder $-\frac{\pi}{4}$ besitzt, so läßt sich stets bei einem dieser Azimute die erwähnte Aufhellung durch geeignete Regulierung des Druckes zum Verschwinden bringen; die zu D gehörende beschleunigende Hauptschwingungsrichtung x liegt dann parallel zur Druckrichtung im Quarzglasplättchen.

§ 8. Meßverfahren. a) Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung, wie sie sich aus dem bisher Dargelegten ergibt, ist in Fig. 3 dargestellt. Der Polarisator P und der Analysator A sind Glan-Foucaultsche Polarisationsprismen (ohne Kittung mit Luftschicht zwischen den beiden Prismenhälften); P (oder A) ist mikrometrisch

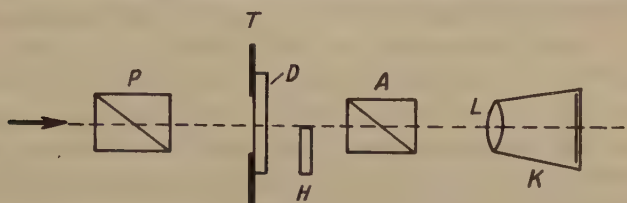


Fig. 3. Versuchsanordnung.

drehbar angeordnet. Unmittelbar vor A sitzt die Halbschattenplatte H , eine nur das halbe Gesichtsfeld bedeckende, dünne, parallel zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte, die mikrometrisch in ihrer Ebene gedreht werden kann. Bei unserer Apparatur war die Halbschattenplatte so dünn¹⁾, daß ihre Phasendifferenz Δ' für die Wellenlänge $\lambda' = 546 \text{ m}\mu$ den Wert $\Delta' = 0,1466 \cdot 2\pi$ besaß²⁾; die Phasendifferenz Δ für die bei den eigentlichen Messungen benutzte (ultraviolette) Wellenlänge λ konnte dann mittels (11) berechnet werden.

Zwischen P und H befindet sich an einem Teilkreis T mikrometrisch drehbar die zu messende doppelbrechende Kristallplatte D . H und D sind auf Blenden befestigt und müssen (wegen der gleich zu besprechenden Justierung) beliebig in den Strahlengang gebracht oder aus ihm entfernt werden können; bei unserer Anordnung wurde dies dadurch ermöglicht, daß die Blende jeder Platte auf einem Schlitten mit Schwalbenschwanzführung saß.

Die benutzte Strahlung muß monochromatische Parallelstrahlung von derjenigen Wellenlänge λ sein, für welche der Gangunterschied g

1) Die Platte wurde in ausgezeichneter Ausführung von der Firma Dr. Steeg & Reuter in Bad Homburg hergestellt.

2) Okular gemessen nach den S. 265, Fußnoten 1, 3 und 4 angegebenen Verfahren.

von D bestimmt werden soll; sie muß senkrecht auf die Platten D und H fallen (in Fig. 3 durch den Pfeil angedeutet).

Durch das aus Quarzflußspatachromaten bestehende Linsensystem L wird die Blende der Halbschattenplatte H auf die in der Kassette K befindliche photographische Platte abgebildet. K kann erforderlichenfalls durch ein kleines Beobachtungsfernrohr ersetzt werden (in Fig. 3 nicht gezeichnet), mit dem scharf auf die Trennungslinie der Halbschattenplatte einzustellen ist, wenn eine okulare Beobachtung mit einer Wellenlänge λ' des sichtbaren Spektralbezirktes ausgeführt werden soll.

b) Justierung. Es ist am einfachsten, die Justierung für eine Wellenlänge λ' des sichtbaren Gebietes okular auszuführen, da die richtige Justierung von der Wellenlänge unabhängig ist.

Man entfernt zu diesem Zwecke zunächst die Halbschattenplatte H , kreuzt die Schwingungsrichtungen der Polarisatoren¹⁾, bringt die zu messende Platte D in den Strahlengang und sucht die vier Auslöschungsstellungen auf, die sich bei einer vollen Umdrehung von T ergeben²⁾. Die diesen Auslöschungsstellungen entsprechenden Ablesungen am Teilkreis T seien $t_{(1)}$, $t_{(2)}$, $t_{(3)}$ und $t_{(4)}$; jede von ihnen soll einem der vier Azimute (8) und (9) mit gleichem Index entsprechen.

Es wird jetzt D aus dem Strahlengang entfernt und H in denselben eingeführt; nach Aufsuchung irgendeiner Auslöschungsstellung wird H um einen sehr kleinen Winkel $+\varrho$ oder $-\varrho$ aus dieser Stellung herausgedreht.

Wird nun D wieder in den Strahlengang gebracht, so ergeben sich bei einer vollen Umdrehung von T gemäß (5) vier Halbschattenazimute. Die zugehörigen, der Reihe nach erhaltenen Teilkreisablesungen bezeichnen wir für die hier benutzte Wellenlänge λ' mit t'_1 , t'_2 , t'_3 , t'_4 ; t'_1 möge $t_{(1)}$, am nächsten liegen, dann gilt Entsprechendes auch für die Wertepaare (t'_2, t_2) , (t'_3, t_3) und (t'_4, t_4) .

Aus der in § 3 erwähnten gegenseitigen Lage der Azimute v_1 , v_2 , v_3 , v_4 , $v_{(1)}$, $v_{(2)}$, $v_{(3)}$, $v_{(4)}$ und aus Gl. (10) folgen als Kriterien für die richtige Justierung (d. h. dafür, daß die auffallende Parallelstrahlung senkrecht zu den Ebenen der Platten D und H und parallel zur Drehachse des Teilkreises T liegt) die beiden Beziehungen

$$\begin{aligned} |t_{(2)} - t_{(1)}| &= |t_{(3)} - t_{(2)}| = |t_{(4)} - t_{(3)}| = |t_{(1)} - t_{(4)}| (= 90^\circ) \\ \text{und} \quad |t'_1 - t_{(1)}| &= |t'_2 - t_{(2)}| = |t'_3 - t_{(3)}| = |t'_4 - t_{(4)}| (= |\varphi'|), \end{aligned}$$

die beide innerhalb der Beobachtungsfehler erfüllt sein müssen.

1) Vgl. hierzu G. Szivessy und Cl. Münster, Z. Physik. 53, 30. 1929.

2) Über die Bestimmung der Auslöschungsstellungen einer sehr schwach doppelbrechenden Kristallplatte vgl. C. Bergholm, Ann. Physik. (4) 44, 1060. 1914; G. Szivessy und Cl. Münster, Z. Physik. 47, 357. 1928.

Die gegenseitigen Lagen der Teilkreisablesungen sind durch Fig. 4 veranschaulicht.

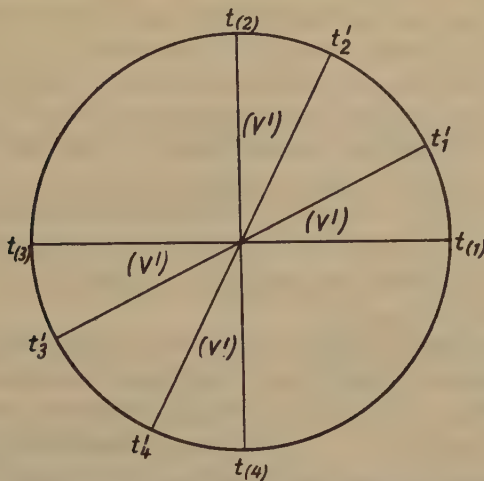


Fig. 4. Gegenseitige Lagen der Teilkreisablesungen.

c) Messung von $2|v|$. Man beleuchtet nun mit parallelem, ultraviolettem Lichte von derjenigen Wellenlänge λ , für welche δ ermittelt werden soll; erforderlichenfalls wird bei geringer Intensität der zur Verfügung stehenden Lichtquelle die völlige Kreuzung der Polarisatoren durch geringe Drehung des Polarisators (oder Analysators) aufgehoben (vgl. § 5). Durch Drehen von T erhält man wieder die vier Halbschattenazimute (5), die nach dem in § 4 angegebenen photographischen Verfahren bestimmt werden; sind t_1, t_2, t_3, t_4 die zugehörigen Teilkreisablesungen in der Reihenfolge, wie sie bei der Drehung von T erhalten werden, so folgt aus (6)

$$2|v| = |90^\circ - |t_2 - t_1|| = |90^\circ - |t_3 - t_2|| = |90^\circ - |t_4 - t_3|| \\ = |90^\circ - |t_1 - t_4||; \quad (14)$$

von diesen vier Werten sind aber wegen (7) nur drei unabhängig voneinander und bei der Mittelwertbildung zur Bestimmung von $|v|$ zu benutzen. Die gegenseitigen Lagen der Teilkreisablesungen t_1, t_2, t_3, t_4 ergeben sich aus Fig. 4, wenn man darin t'_1, t'_2, t'_3, t'_4 durch t_1, t_2, t_3, t_4 und v' durch v ersetzt.

d) Messung von $|\sin 2(w - v + \varrho)|$. D wird durch ein dünnes Glimmerblättchen ersetzt, dessen Phasendifferenz $\bar{\delta}$ für eine Wellenlänge λ' des sichtbaren Spektralgebietes nach einer der bekannten Me-

thoden¹⁾ gemessen wurde, und welches analog justiert wird, wie vorhin für D angegeben. Die (5) entsprechenden vier Halbschattenazimute des Glimmerblättchens werden für die Wellenlänge λ' des sichtbaren Spektralgebietes okular bestimmt; bezeichnen wir sie mit $\bar{v}_1, \bar{v}_2, \bar{v}_3, \bar{v}_4$, und sind $\bar{i}_1, \bar{i}_2, \bar{i}_3, \bar{i}_4$ die zugehörigen Teilkreisablesungen, so folgt aus diesen $2|\bar{v}|$ durch ein (14) entsprechendes Gleichungssystem. Aus $\delta, |\bar{v}|$ und der zur Wellenlänge λ' gehörenden Phasendifferenz Δ' der Halbschattenplatte (vgl. a) folgt $|\sin 2(w - v + \varrho)|$ gemäß (12).

e) Berechnung von g . Die Beobachtungselemente $|v|$ und $|\sin 2(w - v + \varrho)|$, sowie die zur Wellenlänge λ gehörende Phasendifferenz Δ der Halbschattenplatte (vgl. § 6) liefern den gesuchten Wert δ bzw. g mittels (13) und (3).

Die Entscheidung, welche Hauptschwingungsrichtung von D die beschleunigende ist, erfolgt für die ultraviolette Wellenlänge λ auf photographischem Wege nach dem in § 7 angegebenen Verfahren.

f) Empfindlichkeit. Mit Hilfe einer Halbschattenplatte, deren Phasendifferenz den unter a angegebenen Wert besitzt, können im Ultravioletten bei genügender Intensität der benutzten Lichtquelle Gangunterschiede g von der Größe $g = 1,5 \cdot 10^{-3} \lambda$ noch mit 0,2–0,3% Genauigkeit bestimmt werden²⁾.

Sowohl der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, als auch der Helmholtz-Gesellschaft danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst für die uns gewährte Unterstützung.

Bonn, Februar 1932.

Eingegangen am 18. Februar 1932.

1) Vgl. die Angaben S. 259, Fußn. 1 und 2.

2) Der Grund, warum die zu Beginn des § 1 angegebene Methode eine geringere Meßgenauigkeit besitzt, ist folgender. Bei jener Methode wird am Teilkreis direkt die dem halben zu messenden Gangunterschied $\frac{g}{2}$ entsprechende, in Graden ausgedrückte Phasendifferenz $\frac{\delta^\circ}{2} = \frac{g}{\lambda} \cdot 180^\circ$ abgelesen; für $g = 1,5 \cdot 10^{-3} \lambda$ wird nun $\frac{\delta^\circ}{2} = 0,27^\circ = 16,2'$ und ein so kleiner Winkel kann bei den üblichen Teilkreisen mit dem angegebenen Verfahren höchstens mit rund 1% Genauigkeit ermittelt werden.

Bei der hier beschriebenen Methode dagegen wird der durch die Teilkreisablesungen bestimmte Winkel $|v|$ bei geeignet gewählten Werten ϱ und Δ beträchtlich größer als $\frac{\delta^\circ}{2}$.

Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer.

X. Mitteilung: Über die Rolle des Titans in den Phlogopiten.

Von

J. Jakob und I. Parga-Pondal in Zürich.

In drei bisher erschienenen Abhandlungen¹⁾ über die Minerale der Biotitgruppe versuchte J. Jakob das Problem dieser sehr komplexen Minerale zu lösen. Eine befriedigende Lösung der hier gebotenen Probleme ist jedoch noch nicht gelungen.

Eine der größten Schwierigkeiten bietet immer noch das Element Titan. Welche Wertigkeit kommt dem Titan in diesen Mineralen tatsächlich zu und welche Elemente vertritt es im Kristallbau? Diese beiden Fragen müssen definitiv gelöst werden, wollen wir in der Erforschung der Biotite weiterkommen.

Es zeigt sich allgemein, daß die gewöhnlichen Phlogopite sehr arm an Titan sind. Um Aufschluß über die Rolle des Titans zu bekommen, brauchen wir aber Minerale mit möglichst hohem Titangehalt; die gewöhnlichen Phlogopite, wie solche aus Marmoren und diversen Kontaktlagerstätten bekannt sind, erscheinen hier sehr wenig geeignet. Recht hohen Titangehalt zeigen die eisenreichen Glieder der Biotitreihe. Man kann ungefähr sagen, daß der Gehalt an Titan in den Biotiten zunimmt mit dem Gehalte an FeO , wobei allerdings für den Titangehalt eine obere Grenze zu bestehen scheint, die etwa mit 4,50 Gewichtsprozenten TiO_2 angegeben werden kann.

Es gibt nun aber auch sehr eisenarme Phlogopite, die dennoch einen recht hohen Titangehalt aufweisen. Derartige titanreiche Phlogopite sind aus zahlreichen Pegmatiten bekannt geworden, ihr Studium ist für die Erforschung der Rolle des Titans in den Biotiten ganz besonders aufschlußreich.

1) Z. Krist. **61**, 155—163. 1925; **69**, 217—225. 1928; **79**, 367—378. 1931.

Wir haben es nun unternommen, eine Anzahl titanreicher Phlogopite einer genauen chemischen Untersuchung zu unterwerfen. Es gelangte folgendes Material zur Untersuchung:

- | | |
|---------|--------------------------------------|
| Nr. 62. | Phlogopit von Ambatoabo, Madagascar, |
| » 63. | » von Saharakara, Madagascar, |
| » 64. | » von Mandridrano, Madagascar, |
| » 65. | » von Ampandrandara, Madagascar, |
| » 66. | » von Isolo, Madagascar. |

Diese aus Madagascar stammenden Proben wurden dem einen von uns, I. Parga-Pondal, vom Museum in Paris in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. Den Herren Prof. Dr. A. Lacroix und P. Gaubert sei an dieser Stelle für ihr gütiges Entgegenkommen der beste Dank ausgesprochen!

- | | |
|---------|---|
| Nr. 67. | Phlogopit von Burgess, Ontario, Canada (J. 3249), |
| » 68. | » » » » » » (H. 3752). |

Das Material zu diesen beiden Analysen wurde dem einen von uns, J. Jakob, in dankenswerter Weise überlassen vom Naturhistorischen Museum, Mineralogische Abteilung, Wien. Die in Klammern beigegebenen Nummern beziehen sich auf den Katalog des Museums. Den Herren Direktor Dr. H. Michel und Dr. C. Hlawatsch sei hierorts für ihr gütiges Entgegenkommen der beste Dank ausgesprochen.

- | | |
|---------|---|
| Nr. 69. | Phlogopit von Hull, Quebec, Canada, |
| » 70. | » von Rossie, St. Lawrence Co., New York. |

Das Material zu diesen beiden Analysen wurde der Schausammlung des hiesigen Institutes entnommen.

Nr. 71. Phlogopit aus den Marmoren von Pargas bei Åbo in Finnland. Diese Probe verdanken wir Herrn Prof. Dr. Borgström in Helsingfors.

Die ersten 9 Analysen, Nr. 62—70, wurden von I. Parga-Pondal ausgeführt und zwar vollständig selbständig. Nr. 71 jedoch wurde von J. Jakob durchgeführt.

Die analytischen Daten sind hier nachfolgend zusammengestellt:

	62.	63.	64.	65.	66.	67.	68.	69.	70.	71.
<i>SiO</i> ₂	38,73	38,63	38,66	38,36	41,57	40,59	41,18	39,53	39,72	41,97
<i>TiO</i> ₂	0,86	1,11	1,64	1,69	2,19	0,86	0,39	1,74	4,07	0,00
<i>Ti</i> ₂ <i>O</i> ₃	—	—	—	—	—	—	0,54	—	—	—
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	16,76	16,80	16,98	16,71	10,60	14,38	12,52	14,94	14,24	11,41
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	0,66	1,68	0,00	1,18	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00	1,13
<i>FeO</i>	1,42	2,79	2,09	2,96	3,28	1,50	0,30	2,49	4,79	0,68
<i>MnO</i>	0,06	0,26	0,03	0,15	0,06	0,05	0,04	0,03	0,13	0,02
<i>MgO</i>	24,80	23,78	24,48	23,40	25,29	26,14	27,32	24,60	22,30	27,42
<i>CaO</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>Na</i> ₂ <i>O</i>	2,04	0,68	1,96	0,58	2,13	1,44	0,88	2,03	1,33	1,27
<i>K</i> ₂ <i>O</i>	10,34	10,83	10,88	10,88	11,83	11,42	11,93	10,87	10,70	9,98
+ <i>H</i> ₂ <i>O</i>	3,91	3,21	3,51	3,74	2,28	2,29	1,06	1,96	2,66	4,06
— <i>H</i> ₂ <i>O</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>F</i> ₂	0,86	0,56	0,08	0,68	1,15	2,37	6,74	2,04	0,12	3,67
	100,43	100,33	100,31	100,33	100,38	101,04	102,90	100,94	100,06	101,61
<i>F</i> ₂ = <i>O</i>	0,36	0,24	0,03	0,28	0,48	1,00	2,84	0,86	0,05	1,54
	100,07	100,09	100,28	100,05	99,90	100,04	100,06	100,08	100,01	100,07

Wir berechnen daraus die 100fachen Molekularquotienten:

	62.	63.	64.	65.	66.	67.	68.	69.	70.	71.
<i>SiO</i> ₂	64,48	64,32	64,36	63,87	69,21	67,58	68,56	65,82	66,10	69,85
<i>TiO</i> ₂	1,07	1,39	2,10	2,11	2,73	1,07	0,49	2,17	5,08	0,00
<i>Ti</i> ₂ <i>O</i> ₃	—	—	—	—	—	—	0,37	—	—	—
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	16,44	16,48	16,65	16,39	10,40	14,10	12,28	14,65	13,97	11,19
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	0,41	1,05	0,00	0,74	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	0,71
<i>FeO</i>	1,98	3,89	2,91	4,12	4,53	2,09	0,42	3,46	6,67	0,95
<i>MnO</i>	0,08	0,37	0,04	0,21	0,08	0,07	0,06	0,04	0,18	0,03
<i>MgO</i>	61,51	58,98	60,71	58,03	62,72	64,83	67,76	61,01	55,30	68,00
<i>Na</i> ₂ <i>O</i>	3,29	1,10	3,16	0,94	3,44	2,32	1,42	3,28	2,14	2,05
<i>K</i> ₂ <i>O</i>	10,98	11,49	11,55	11,55	12,56	12,12	12,65	11,43	11,36	10,60
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	21,70	17,82	19,46	20,75	12,67	12,72	5,89	10,88	14,77	22,51
<i>F</i> ₂	2,26	1,47	0,21	1,79	3,02	6,24	17,73	5,37	0,32	9,65

Überblicken wir alle diese Resultate, dann fällt uns Nr. 68 ganz besonders auf, erstens durch seinen extrem hohen Gehalt an Fluor, dann aber auch durch das Auftreten von dreiwertigem Titan.

1. Über das Auftreten von dreiwertigem Titan.

Titan wird in den meisten Analysen silikatischer Minerale automatisch als vierwertig angegeben, das heißt als Dioxyd. Es steht aber keineswegs fest, daß dieses Element wirklich immer nur vierwertig vorhanden sein kann. Titan tritt aber mit sehr wenig Ausnahmen nur in

Silikaten auf, die mehr oder weniger bedeutende Mengen FeO enthalten. Nun wird aber der Oxydationsgrad des vorhandenen Eisens bestimmt durch Aufschließen mit Schwefelsäure und Flußsäure unter Luftabschluß und nachheriges Titrieren mit Permanganat; die Menge des auf diese Weise verbrauchten Permanganats ist uns der Maßstab für das vorhandene zweiwertige Eisen. In gleicher Weise könnte auch durch Titrieren mit Permanganat die Menge vorhandenen dreiwertigen Titans bestimmt werden. Nun haben wir aber in den Mineralen der Biotitgruppe nie nur Titan oder nur zweiwertiges Eisen, nie das eine ohne auch wesentliche Mengen des andern. Dieser Umstand hat aber zur Folge, daß wir eigentlich nie wissen, wieviel Permanganat bei der Bestimmung des Oxydationsgrades zur Oxydation von Ferroeisen und wieviel zur Oxydation von dreiwertigem Titan verbraucht wurde. Gewöhnlich wird der Gesamtverbrauch an Permanganat auf FeO verrechnet. Hier in Analyse Nr. 68 haben wir ein Beispiel, das die berechtigten Zweifel über die Richtigkeit dieses Verfahrens gebührend rechtfertigt.

Der Phlogopit Nr. 68 enthält neben viel Titan auffallend wenig Eisen. Es wurde in diesem Falle bei der Bestimmung des Oxydationsgrades wesentlich mehr Permanganat verbraucht als nötig wäre, wenn alles Eisen in zweiwertigem Zustande vorhanden gewesen wäre.

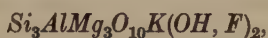
Die Bestimmung des Oxydationsgrades des Titans wurde nun in der folgenden Weise durchgeführt. Die Gesamtsumme von Titan (als TiO_2) plus Eisen (als Fe_2O_3) wurde gravimetrisch bestimmt, wie das in einer früheren Arbeit bereits beschrieben wurde (Z. Krist. 64, 430—454. 1926). Außerdem wurde die Gesamtmenge Titan (als TiO_2) kolorimetrisch bestimmt. Aus der Differenz dieser beiden Werte ergab sich nun ein Betrag von 0,33 Gewichtsprozenten Fe_2O_3 für das gesamte Eisen. Die Bestimmung des Gesamtoxydationsgrades durch Aufschließen mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und nachheriges Titrieren mit Permanganat ergab einen Wert, der viel zu hoch war selbst für den Fall, wenn alles Eisen als FeO vorhanden wäre. In der Berechnung wurde nun in der Weise vorgegangen, daß alles Eisen als FeO in Rechnung gebracht und der Mehrverbrauch an Permanganat auf Ti_2O_3 verrechnet wurde. Diese Bestimmung wurde äußerst sorgfältig wiederholt, wobei sich praktisch identische Werte ergaben.

Wir glauben in obigen Erscheinungen einen Beweis dafür zu erblicken, daß Titan in den Mineralen der Biotitgruppe auch dreiwertig auftreten kann.

Ein systematisches Untersuchen von pegmatitischen Phlogopiten dürfte eine Menge analoger Fälle zutage fördern.

2. Über die kristallstrukturellen Ergebnisse in bezug auf die vorliegenden Phlogopitanalysen.

Durch kristallchemische Betrachtungen gelangte F. Machatschki¹⁾ zu der Folgerung, daß Titan in den Silikaten vorwiegend Magnesium ersetzt. Ebenso ist längst erkannt worden, daß in Silikaten das Aluminium in kleinen oder großen Mengen strukturell das Silicium ersetzt. Es ist nun aber offenkundig, daß diese Eigenschaft auch dem dreiwertigen Eisen zukommt; der schlagendste Beweis hierfür ist die Tatsache, daß es sogar einen Glimmertypus gibt, der vollständig tonerdefrei ist, siehe Analyse Nr. 8. Schon in den mineralogischen Tabellen von P. Groth und K. Mieleitner ist für Phlogopit eine Formel angegeben:



die auch heute noch als Basis von kristallstrukturellen Berechnungen dient. Für derartige Berechnungen ist nur noch eine Erweiterung in der Auffassung dieser Formel erforderlich, nämlich dahin gehend, daß *Al* sowohl *Si* als auch *Mg* zu ersetzen vermag, ferner kann *Na* außer *K* auch *Mg* ersetzen. Es ist ferner der Fall möglich, daß nahezu so viel *Al* das *Mg* ersetzt, wie *Al* das *Si* ersetzt, in diesem Falle wird dann *K* praktisch ganz fehlen können, das Gitter ist dann gleichwohl in einem elektrostatischen Gleichgewicht. Es soll nun untersucht werden, inwieweit obige Formel gerechtfertigt wird.

In dieser Formel ist die Summe der Kationen 8 und die der Anionen 12. Wir berechnen nun aus den oben gegebenen 100fachen Molekularquotienten die Summe der Anionen und teilen diese durch 12, desgleichen teilen wir die Summe der Kationen *Si*, *Al*, *Fe*, *Ti*, *Mn*, *Mg*, *Ni*, *Cr* durch die Zahl 7. Trifft die Formel voll und ganz zu, dann müssen sich sozusagen identische Zahlen ergeben. In gleicher Weise teilen wir auch die Summe aller Kationen durch 8 und geben unten auch die sich so ergebenden Zahlen an.

	62.	63.	64.	65.	66.	67.	68.
1. $\frac{\Sigma (O + F)}{12} =$	23,81	23,38	23,42	23,54	22,26	23,85	23,50
2. $\frac{\Sigma Si Al Mg}{7} =$	23,26	23,43	23,35	23,23	22,87	23,41	23,23
3. $\frac{\Sigma \text{Kationen}}{8} =$	23,92	23,65	24,10	23,45	24,01	24,09	23,84

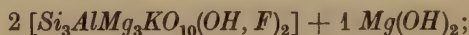
1) Ctbl. Min. (A) 1930, 191—200 u. 255—267.

	69.	70.	71.	72.	73.	26.
1. $\frac{\Sigma (O + F)}{12} =$	23,51	22,94	24,90	23,65	23,89	26,58
2. $\frac{\Sigma Si Al Mg}{7} =$	23,24	23,04	23,23	23,57	23,26	25,20
3. $\frac{\Sigma \text{Kationen}}{8} =$	24,01	23,53	23,49	23,56	23,82	22,56

Die Daten zu Nr. 72 und 73 finden sich weiter hinten in dieser Arbeit und diejenigen zu Nr. 26 sind früher veröffentlicht worden.

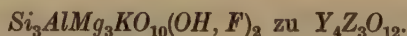
Ein Vergleich der erhaltenen Zahlen zeigt deutlich, daß die oben gegebene Formel weitgehend stimmt und daß es in diesen Phlogopiten eine einheitliche Glimmerstruktur geben muß. Immerhin stimmen die erhaltenen Zahlen nicht durchweg gut, wie das etwa für analytisch erforderliche Genauigkeit notwendig ist, aber es sind gute Annäherungen. Sehr starke Abweichungen finden sich bei Nr. 71 und 26. Diese beiden Typen sollen hier noch etwas näher besprochen werden.

Nr. 71. Die Berechnung für diesen Phlogopit stimmt gut, wenn wir für dieses Mineral folgende Formel annehmen:



daraus ergibt sich folgende vereinfachte Formel: $Si_6Al_2Mg_7K_2O_{20}(OH, F)_6$. Wir haben hier somit 17 Kationen und 26 Anionen. Teilen wir nun die Summe der Kationen 187,93 durch 17, dann erhalten wir die Zahl 11,05. Die Summe der Anionen 285,71 geteilt durch 26 ergibt die Zahl 10,99. Diese beiden Resultate, 11,05 und 10,99, stimmen nun sehr gut miteinander überein, es ist das ein Zeichen dafür, daß unsere obige Annahme für die Formulierung richtig ist. Wir haben uns die Struktur dieses Phlogopites in der Weise zu denken, daß im Kristall immer nach zwei Schichten von Phlogopitmolekülen eine Schicht von $Mg(OH)_2$ folgt. Derartige Fälle dürften bei Mineralen der Biotitreihe keine Seltenheit sein, sie führen über zu einem Typus, den wir in Nr. 26 vertreten haben.

Nr. 26. Hier haben wir einen Typus, der nahezu frei ist von Kalium. Dieses ist nur deshalb möglich, weil ein Teil des *Al* Silicium ersetzt, ein anderer Teil jedoch Magnesium. Wir vereinfachen daher die oben gegebene Phlogopitformel



Nun kommen aber auf ein derartiges Phlogopitmolekül noch 3 $Mg(OH)_2$, so daß die Formel ergänzt zu



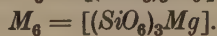
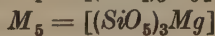
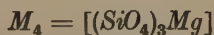
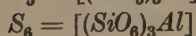
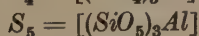
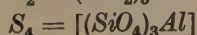
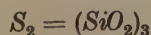
Wir haben somit in diesem Mineral ein Verhältnis der Kationen zu den Anionen, wie 5 zu 9. Teilen wir die Summe der Kationen 180,45 durch 5, dann erhalten wir die Zahl 36,09. Teilen wir in gleicher Weise die Summe der Anionen 318,97 durch 9, dann ergibt sich die Zahl 35,44. In roher Annäherung stimmen diese beiden Zahlen nicht schlecht.

Es ist nun auffallend, daß dieser Phlogopit Nr. 26 den Chloriten sehr nahe steht und auch die Struktur der Chlorite zeigt. Andererseits aber haben wir bereits in Nr. 71 Anklänge an diese Struktur und es ist zu hoffen, daß sich noch weitere derartige Übergänge von Phlogopit zu Chlorit auffinden lassen werden.

3. Zur Berechnung der Phlogopite.

Die röntgenometrische Strukturbestimmung vermag die Kristallstruktur nur in rohen Zügen zu erforschen. Die chemische Analyse erscheint heute dieser Methode gegenüber weit überlegen, sie vermag tieferliegende Einzelheiten im Bau der Kristalle aufzudecken. Wir sind der Überzeugung, daß es der chemisch-analytischen Methode vorbehalten sein wird, im Kristall größere Baueinheiten zu entdecken, als das heute noch der röntgenometrischen Methode möglich ist. Eine geeignetere Berechnungsmethode zur Feststellung derartiger größerer Baueinheiten basiert auf der Annahme von Teilmolekülen, wie solche in den bisherigen Mitteilungen angenommen wurden. Was haben wir uns unter diesen Teilmolekülen vorzustellen? Vorerst keine kristallstrukturelle Einheit, nicht eine Atomgruppe, die im Kristallgitter als Baugruppe erkannt werden kann. Diese Teilmoleküle sollen nur stöchiometrische Verhältnisse repräsentieren, wie solche durch die rein analytischen Daten nahegelegt werden. Dann aber können diese Atomgruppen auch sehr leicht in ihren komplexen Ionen in der Lösung vorhanden gedacht werden.

Wir unterscheiden nun sesquioxidhaltige Teilmoleküle, welche mit dem Buchstaben *S* bezeichnet werden, und ferner sesquioxidfrie Teilmoleküle, die mit dem Buchstaben *M* bezeichnet werden. Ganz unbekümmert darum, wie im Kristallgitter die Sauerstoffatome gruppiert sind, postulieren wir aus der bisherigen Erfahrung heraus folgende Teilmoleküle, oder besser gesagt, folgende Radikale von Teilmolekülen:



Da Titan, wie wir bereits erwähnt haben und noch weiter sehen werden, in den Phlogopiten das Magnesium ersetzt, werden wir auch mit Teilmolekülen der folgenden Art zu tun haben:



Den Umstand, der uns berechtigt, die Atomgruppe, bestehend aus 3 SiO_2 , zu den Teilmolekülen S und nicht etwa zu den Teilmolekülen M zu rechnen, werden wir später in dieser Arbeit kennenlernen. Die Indizes bei S , M und T sollen angeben, wieviel Sauerstoffatome auf ein Siliciumatom entfallen.

Die verschiedenen Versuche der rechnerischen Auswertung der obigen analytischen Daten haben ergeben, daß in den Phlogopiten das Titan nicht, wie bisher von J. Jakob angenommen, das Silicium ersetzt, es ersetzt vielmehr das Magnesium. Es ist das eine Annahme, die schon vorher von F. Machatschki l. c. vertreten wurde. Es ist sogar sehr wahrscheinlich, daß Titan, gleichgültig ob drei- oder vierwertig, immer Magnesium ersetzt. Da aber 1 TiO_2 zwei MgO valenzchemisch vertritt, haben wir bei der Berechnung in der folgenden Weise vorzugehen.

Die Molekularquotienten sind in der folgenden Art zu vereinfachen. Unter SiO_2 verstehen wir in der Folge immer nur Siliciumdioxid. Unter Al_2O_3 fassen wir die folgenden Sesquioxyde zusammen: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , nicht aber Ti_2O_3 . Ferner fassen wir unter MgO zusammen: MgO , FeO , MnO , den doppelten Betrag von TiO_2 und den vierfachen Betrag von Ti_2O_3 . Wenn in unseren Formeln Ti an Stelle von 2 Mg steht, so beruht dies auf der Bildung von neutralen Teilmolekülen einfachster Art, wie man sie sich etwa im Lösungszustand denken kann. Im Kristall ist die Summenformel im Sinne Machatschkis beziehungsweise eine Aufspaltung derselben, die auf den Silikatrest und Hydroxylanteil Rücksicht nimmt, wichtig, der dann durch gegenseitigen Ersatz verschiedenwertiger Elemente und Gruppen elektrostatische Kompensation eintreten kann. Endlich verstehen wir unter K_2O die Summe der Alkalien, während wir F_2 zu H_2O schlagen. Die in dieser Weise vereinfachten Molekularzahlen ergeben für obige Analysen folgende Werte:

	62.	63.	64.	65.	66.	67.	68.	69.	70.	71.
SiO_2	64,48	64,32	64,36	63,87	69,21	67,58	68,56	65,82	66,10	69,85
Al_2O_3	16,85	17,53	16,65	17,13	10,40	14,10	12,28	15,09	13,97	11,90
MgO	65,71	66,02	67,86	66,58	72,79	69,13	70,70	68,85	72,31	68,98
K_2O	14,27	12,59	14,71	12,49	16,00	14,44	14,07	14,71	13,50	12,65
H_2O	23,96	19,29	19,67	22,54	15,69	18,96	23,62	16,25	15,09	32,16

Es wurde oben, wie in der früheren Arbeit, auch hier versucht, für die verschiedenen Teilmoleküle zweckdienliche Abkürzungen einzuführen. Nach den für die Analysen Nr. 55 und 56 gegebenen Berechnungsformeln (siehe diese Ztschr. 79, 369. 1931) ergeben sich für obige Molekularzahlen die folgenden Verhältniszahlen:

Nr. 62.	$52,27 S_4 + 8,14 M_4 + 39,59 M_5$
» 63.	$54,50 S_4 + 11,53 M_4 + 33,97 M_5$
» 64.	$51,73 S_4 + 11,80 M_4 + 36,47 M_5$
» 65.	$53,64 S_4 + 6,81 M_4 + 39,55 M_5$
» 66.	$30,07 S_4 + 67,95 M_4 + 1,98 S_2$
» 67.	$41,73 S_4 + 43,96 M_4 + 14,31 M_5$
» 68.	$35,82 S_4 + 52,34 M_4 + 11,84 M_5$
» 69.	$45,85 S_4 + 33,73 M_4 + 20,42 M_5$
» 70.	$42,27 S_4 + 41,68 M_4 + 16,05 M_5$
» 71.	$34,07 S_4 + 52,18 M_4 + 13,75 M_5$

Die hier resultierenden Verhältnisse zeigen, daß wir es in diesen Zahlen nicht mit Vierfachen ganzer Zahlen zu tun haben, wie J. Jakob in der früheren Arbeit annahm¹⁾. Es sind einzig die Analysen Nr. 62, 64 und 68, die dieser Forderung genügen würden. Die übrigen Analysen zeigen jedoch vielmehr, daß es sich hier ungefähr um Zweifache ganzer Zahlen handeln muß. Einzig Nr. 65 zeigt etwas große Abweichungen vom theoretisch geforderten Wert. Die übrigen Analysen zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit den betreffenden ganzzahligen Werten, so daß in dieser Hinsicht kein Zweifel bestehen kann. Wir stellen nun noch diese ganzzahligen Verhältnisse den einfachen Verhältnissen gegenüber, es ergibt sich dann folgendes Bild:

Ganzzahlige Verhältnisse:		Einfache Verhältnisse:	
Nr. 62.	$52 S_4 + 8 M_4 + 40 M_5$	26 S_4	4 M_4 20 M_5
» 63.	$54 S_4 + 12 M_4 + 34 M_5$	27 S_4	6 M_4 17 M_5
» 64.	$52 S_4 + 12 M_4 + 36 M_5$	26 S_4	6 M_4 18 M_5
» 65.	$54 S_4 + 6 M_4 + 40 M_5$	27 S_4	3 M_4 20 M_5
» 66.	$30 S_4 + 68 M_4 + 2 S_2$	15 S_4	34 M_4 1 S_2
» 67.	$42 S_4 + 44 M_4 + 14 M_5$	21 S_4	22 M_4 7 M_5
» 68.	$36 S_4 + 52 M_4 + 12 M_5$	18 S_4	26 M_4 6 M_5
» 69.	$46 S_4 + 34 M_4 + 20 M_5$	23 S_4	17 M_4 10 M_5
» 70.	$42 S_4 + 42 M_4 + 16 M_5$	21 S_4	21 M_4 8 M_5
» 71.	$34 S_4 + 52 M_4 + 14 M_5$	17 S_4	26 M_4 7 M_5

Diese Resultate, speziell wie sie in den einfachen Verhältnissen vorliegen, sagen uns nun, daß ein den rationalen Verhältnissen angepaßter chemischer Elementarkörper dieser Minerale insgesamt 50 Teilmoleküle enthält und somit durch 150 SiO_2 umschrieben werden kann. In An-

1) D. Z. 79, 370. 1931.

lehnung an die bereits erwähnte frühere Arbeit sind die beiden Endglieder der Biotitreihe deshalb in der Folge zu schreiben:

$$\begin{array}{l} \text{und} \qquad \qquad \qquad 16 S + 34 M \\ \qquad \qquad \qquad \qquad 34 S + 16 M. \end{array}$$

Dürfen wir diese Endglieder annehmen oder nicht, wie verhält sich dazu Analyse Nr. 66? Dieses Beispiel ist bis jetzt das einzige, das sich nicht an diese Grenzen zu halten scheint, statt $16 S_4$ sind hier bloß $15 S_4$. Es ist dies aber auch das einzige Beispiel, das einen Überschuß an SiO_2 aufweist. Es liegt hier offensichtlich auf der Hand, daß solche Moleküle S_2 wirklich zu S zu zählen sind und keinesfalls etwa zu M , wie man auch annehmen könnte. Wenigstens gibt es heute noch keinen Grund, der gegen diese Annahme sprechen könnte. Wir können deshalb vorläufig weiterhin an obigen beiden Grenztypen festhalten.

Nach alledem müssen wir jedoch die früher von J. Jakob gegebenen, empirisch zufriedenstellenden Bedingungsgleichungen durch Einfügen des Teilmoleküls S_2 erweitern. Die drei bisherigen Gleichungen sind deshalb durch eine vierte zu ergänzen:

$$\begin{array}{rcl} x (S_4) + y (S_2) + z (M_4) & = & 50 \\ x' (S_4) + y' (M_4) + z' (M_5) & = & 50 \\ x'' (S_5) + y'' (M_5) + z'' (M_6) & = & 50 \\ x''' (S_6) + y''' (M_6) & = & 50. \end{array}$$

Die Werte x, y, z können nach den bisherigen Erfahrungen und unter Berücksichtigung der zu verlangenden Annäherung alle ganzzahligen Werte von 0 bis 34 durchlaufen (wie weit das auch für die Zahl von S_2 gilt, kann noch nicht gesagt werden) mit der Einschränkung, daß die Summe aller S mindestens 16 und höchstens 34 betragen kann. In gleicher Weise darf auch die Summe aller M nicht kleiner als 16 und höchstens 34 sein.

Da wir noch nicht wissen, in welchen Grenzen das Teilmolekül S_2 auftreten kann, vermögen wir auch noch nicht die Mannigfaltigkeit abzuschätzen, die im Bau der Phlogopite und Biotite möglich ist.

In allen diesen bisherigen Berechnungen wurde immer $Ti = 2 Mg$ in Rechnung gebracht. Es ist aber ganz interessant, einmal zu sehen, was sich für Verhältnisse ergeben, wenn wir Titan die Tonerde ersetzend oder aber die Kieselsäure ersetzend in Rechnung bringen. Wir wollen zu diesem Zwecke der Vergleichung die entsprechenden Resultate für die Analysen Nr. 64, 66 und 70 zusammenstellen:

Nr. 64.	Für $Ti = 2 Mg$ ergibt sich das Verhältnis:	
		$51,73 S_4 + 11,80 M_4 + 36,47 M_5$
	Für $Ti = Al$	$55,07 S_4 + 10,00 M_4 + 34,93 M_5$
	Für $Ti = Si$	$50,10 S_4 + 27,22 M_4 + 22,68 M_5$
Nr. 66.	Für $Ti = 2 Mg$ ergibt sich das Verhältnis:	
		$30,07 S_4 + 1,98 S_2 + 67,95 M_4$
	Für $Ti = Al$	$34,01 S_4 + 2,96 S_2 + 63,03 M_4$
	Für $Ti = Si$	$28,91 S_4 + 9,55 S_2 + 61,54 M_4$
Nr. 70.	Für $Ti = 2 Mg$ ergibt sich das Verhältnis:	
		$42,27 S_4 + 41,68 M_4 + 16,05 M_5$
	Für $Ti = Al$	$49,84 S_4 + 37,94 M_4 + 12,22 M_5$
	Für $Ti = Si$	$39,25 S_4 + 53,92 M_4 + 6,83 S_2$

Untersuchen wir nun, welche dieser Annahmen betreffend die Rolle des Titans in der Berechnung Werte ergeben, die nahezu ganze gerade Zahlen darstellen, dann stellen wir fest, daß dies einzig für die Annahme $Ti = 2 Mg$ eintritt. Eine Ausnahme scheint Nr. 70 zu machen, hier liefert auch die Annahme $Ti = Al$ nahezu gerade Zahlen. Dieser letztere Fall liegt jedoch rein rechnerisch darin begründet, daß der Wert für titanhaltige Teilmoleküle nahezu die Zahl 8 ergibt, nämlich $T = 7,69$.

Man könnte auch dieses als eine Stütze dafür ansehen, daß Titan in den Phlogopiten immer nur Magnesium ersetzt und nie Aluminium oder Silicium.

4. Interpretation der früheren Phlogopitanalysen.

Die gewonnenen Resultate über den Bau der Phlogopite gestatten nun auch die Resultate der früheren Manganophyll- und Phlogopitanalysen zu interpretieren. Wir beginnen mit den Manganophyllen Nr. 1—8. Trotzdem für diese Erstlingsanalysen in der Berechnung Titan immer zu Silicium geschlagen wurde, sind die aus dieser Annahme resultierenden Fehler recht klein, denn es sind immer nur recht kleine Mengen Titan, die sich in diesen Manganophyllen vorfinden. Die richtig berechneten Verhältnisse unterscheiden sich demnach von den fälschlich berechneten nur unwesentlich. Zudem ist zu bemerken, daß die Fehler, die entstehen infolge unscharfer Trennung von MnO und Mn_2O_3 (welche Trennung heute noch nicht möglich ist), wesentlich größer sein dürften als die soeben besprochenen. Verhältnisse, wie solche für die Analysen Nr. 1 und 19 gefunden wurden, fügen sich nun ohne Schwierigkeiten in das gewonnene Schema ein, es handelt sich um den Typus $25 S_4 \ 25 M_5$.

Die Verhältnisse der Analysen Nr. 2, 3 und 21 würden nach der neuen Berechnung Typen ergeben mit $22 S_4$, eine neue Berechnung oder gar

eine Revision der analytischen Daten hat keinen Zweck, denn die Schwierigkeit liegt, wie schon erwähnt, in der Trennung von zwei- und dreiwertigem Mangan.

In Nr. 26 endlich haben wir einen Typus: 25 S_6 5 S_5 20 M_6 .

Etwas anders ist es um die Analysen Nr. 55 und 56 bestellt. Diese besitzen einen recht erheblichen Gehalt an Titan, und da verschiebt sich das Verhältnis sehr stark je nachdem, welche Funktion man dem Ti zuschreibt. Diese beiden Analysen wurden nun noch in bezug auf den Wassergehalt, und Nr. 56 auch auf den Gehalt an FeO , revidiert und zwar von J. Jakob. Es entsprechen nur einander folgende Nummern:

Nr 72 ist die Revision von Nr. 55.

» 73 » » » » » 56.

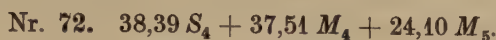
Rechts neben den Gewichtsprozenten stehen immer gleich auch die 100fachen Molekularquotienten.

	Nr. 72.		Nr. 73.	
SiO_2	40,24	66,95	40,82	67,96
TiO_2	2,80	3,49	1,15	1,44
Al_2O_3	12,60	12,35	12,79	12,55
Cr_2O_3	0,76	0,50	—	—
Fe_2O_3	0,00		0,73	0,46
FeO	2,52	3,51	1,24	1,73
MnO	0,02	0,03	0,04	0,06
MgO	25,45	63,10	26,45	65,61
NiO	0,18	0,31	—	—
CaO	0,00		0,00	
Na_2O	1,78	2,87	1,50	2,42
K_2O	9,26	9,83	10,80	11,46
H_2O (+ 110°)	4,48	24,85	4,02	22,30
H_2O (— 110°)	0,00		0,00	
F_2	0,00		1,00	2,63
	<hr/> 100,06		<hr/> 100,54	
$F_2 = O$			<hr/> 0,42	
			<hr/> 100,12	

Ziehen wir diese molekularen Werte zusammen, indem wir $Ti = 2Mg$ setzen, dann erhalten wir die folgenden vereinfachten Zahlen:

	72.	73.
SiO_2	66,95	67,96
Al_2O_3	12,85	13,01
MgO	73,93	70,28
K_2O	12,70	13,88
H_2O	24,85	24,93

Aus diesen Zahlen berechnen sich nach früherem Beispiel folgende Formeln:



Daraus ergeben sich folgende einfache Verhältnisse:



5. Über die Verteilung des Titans in Phlogopiten.

Wir haben oben festgestellt, daß der durch rationale Zahlenverhältnisse rein empirisch definierte chemische Elementarkörper der Phlogopite durch $150 SiO_2$ umschrieben werden kann. Es dürfte nun nicht uninteressant sein zu erfahren, wieviel *Ti*-Atome auf einen solchen chemischen Elementarkörper entfallen, das heißt, wieviel *Ti*-Atome auf $150 SiO_2$ kommen. Wir erhalten diese Zahl gemäß folgender Gleichung:

$$\frac{TiO_2}{SiO_2} \cdot 150 = Ti\text{-Atome auf } 150 SiO_2.$$

Es ergeben sich auf diese Weise folgende Zahlen:

Nr. 71.	0,00	Nr. 64.	4,90
» 67.	2,37	» 65.	4,95
» 62.	2,49	» 69.	4,95
» 68.	2,70	» 66.	5,93
» 73.	3,18	» 72.	7,82
» 63.	3,24	» 70.	11,54

Diese Zahlenreihe zeigt ziemlich deutlich, daß das Titan auch irgendwie gesetzmäßig in diesen Glimmern enthalten ist. Diese Gesetzmäßigkeit tritt in Erscheinung, sobald die Konzentration eine gewisse Höhe erreicht hat. Wenn im chemischen Elementarkörper 3 *Ti* enthalten sind, scheint eine weitere Zunahme nicht beliebig zu erfolgen, sondern offenbar in ganzen Zahlen fortschreitend. Es folgen sich hier die Zahlen:

3, 5, 6, 8, 12.

Unter diesen Zahlen sind solche, die ganze Vielfache von 3 darstellen. Da in einem T_4 drei *Ti* enthalten sind, können titanhaltige Teilmoleküle in solchen Fällen in der Formel ausgeschieden werden, es trifft das zu für folgende Analysen:

Nr. 73.	19 S_4	21 M_4	9 M_5	1 T_4
» 63.	27 S_4	5 M_4	17 M_5	1 T_4
» 66.	15 S_4	32 M_4	1 S_2	2 T_4
» 70.	21 S_4	17 M_4	3 M_5	4 T_4

Zur vollständigen Klärung der Frage nach der Verteilung des Titans in den Phlogopiten ist selbstverständlich eine viel größere Anzahl zuverlässiger Analysen notwendig.

6. Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

Durch 12 chemische Analysen wurde erwiesen, daß Titan auch in eisenarmen Phlogopiten recht stark vertreten sein kann. Die Resultate sind kurz folgende:

1. Titan kann in Phlogopiten drei- und vierwertig auftreten.
2. Sowohl drei- als auch vierwertiges Titan ersetzt sehr wahrscheinlich in diesen Mineralen das Magnesium, keinesfalls aber Aluminium oder Silicium.
3. Der durch rationale Zahlenverhältnisse definierte chemische Elementarkörper der Phlogopite scheint 50 Teilmoleküle zu umfassen und wird daher umschrieben durch 150 SiO_2 .
4. Es hat sich gezeigt, daß auch Phlogopite möglich sind mit Basenmanko oder Kieselsäureüberschuß. Da dieser Überschuß stöchiometrisch vorhanden ist, machten wir die einfachste Annahme vom Vorhandensein von Teilmolekülen von der Art $(\text{SiO}_2)_3$.
5. Titan kann in diesen Glimmern offenbar nicht in beliebigen Mengen auftreten. Sobald drei *Ti*-Atome auf einen chemischen Elementarkörper entfallen, scheinen einfache rationale Zahlen bevorzugt zu werden.
6. Eine klare Deutung der hier gewonnenen Resultate im Sinne der röntgenometrischen Strukturforschung kann zur Zeit noch nicht gegeben werden, es soll dieses in einer späteren Arbeit versucht werden.

Zürich, Mineralogisch-petrographisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Eingegangen den 17. Februar 1932.

The effects of "ionic" impurities on the crystal-habit of K_2CrO_4 .

By

H. E. Buckley in Manchester.

(With 10 figures.)

Potassium chromate and potassium sulphate both belong to the same class of symmetry, viz. rhombic-holohedral (didigonal-equatorial). The crystallographic data show that the crystals are closely related in an isomorphous manner, and mixed crystals of the two components are readily formed. The crystal-structures must also be modelled on the same approximate pattern. In spite of this similarity of structure, however, the chromate behaves in some ways differently from the sulphate. The solubility of the two salts differs greatly, and while K_2SO_4 is readily crystallised in uniform crystals up to 5 or 6 mm. K_2CrO_4 grows very irregularly in the form of elongated crystals with poor terminal facets. The greatest difference between the two crystals, however, lies in the habit assumed in the pure state with uniform growth. For while K_2SO_4 grows in the manner shown in fig. 1, with $\{021\}$ and $\{111\}$ predominant, but with $\{110\}$, $\{010\}$, $\{112\}$, $\{041\}$, $\{400\}$ and $\{130\}$ as

a rule present, K_2CrO_4 invariably grows elongated on the dome $\{041\}$, (fig. 2) with $\{111\}$ and $\{110\}$ (minute) making up the terminations. While

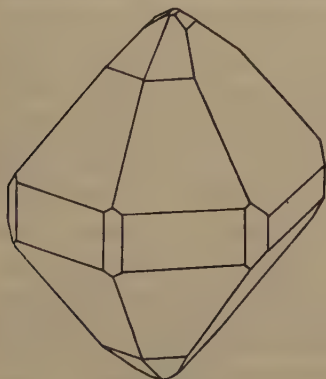


Fig. 1. Pure K_2SO_4 .

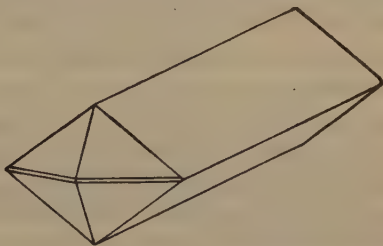


Fig. 2. Pure K_2CrO_4 , after removal of all traces of Cr_2O_7 .

there is a slight tendency with K_2SO_4 to elongate on the "a" axis, a tendency emphasised by increasing the speed of the deposition, K_2CrO_4 shows this tendency to elongate to a much greater extent. In the limit, elongation and irregular growth of K_2CrO_4 show themselves as incrustations at the surface of the solution and on the sides of the containing vessel. These consist of long dendritic growths of the K_2CrO_4 crystals. It has been shown (1) that in the presence of alkali, there is a small tendency to increase the relative sizes of the minor forms on K_2SO_4 ; the effect of alkali on K_2CrO_4 is different, and leads to what is probably the cause of this irregularity of growth exhibited by these crystals, viz. the presence of acid, or the $Cr_2O_7^{''}$ ion. A small concentration of alkali causes the K_2CrO_4 crystals to grow more regularly, with the well-defined habit shown in fig. 2. The presence of a small trace of the $Cr_2O_7^{''}$ ion, on the other hand, causes the crystals to grow in the most irregular manner as groups of minute needles. As even "neutral" K_2CrO_4 may easily contain a trace of $K_2Cr_2O_7$ this probably accounts for the difficulty usually experienced of obtaining good crystals of K_2CrO_4 . Addition of a small quantity of alkali, by removing the impurity, allows good crystals to form.

The predominant form on K_2CrO_4 is the dome $\{011\}$, and on K_2SO_4 , $\{021\}$; there must be a structural cause of this difference. As the two crystals are isostructural it will most likely be found as a difference between the $SO_4^{''}$ and the $CrO_4^{''}$ ions. At the moment however, the precise cause is obscure.

The effects of ionic impurities on the habit of K_2CrO_4 crystals.

The effects to be described are so varied, both in type and in intensity that it is not easy to arrange their description on any satisfactory plan. One of the greatest difficulties is to compare an effect produced by a certain ion at a given concentration with the effect of another ion at, perhaps, one-seventh of this concentration. As it would seem to lead towards an easier grasp of the details if the ions were to be grouped in decending order of effectiveness, this has been attempted in the following descriptions. The order, or sequence of the ions is necessarily only approximate and must remain so until more elaborate methods of measurement are devised. Even as they stand, they should provide a mass of useful information.

A. Powerful effects.

The nitrate, NO_3' , and chlorate, ClO_3' ions; (110 and 010).

Owing to differences in solubility, a concentration of 1 ion of NO_3' to one ion of CrO_4'' is possible, but the strongest chlorate concentration only corresponds to one ClO_3' to between 4 and 5 CrO_4'' . The maximum effect of ClO_3' at this moderate concentration is found to be roughly the same as NO_3' at a similar concentration. {110} and {010} are both considerably enhanced until they are practically equal to {011}. The tendency to elongate on the "a" axis is removed. Now owing to the increase in concentration possible with the NO_3' ion, the process can be carried much further, until {110} and {010} are easily predominant over {011} and the crystals are now prismatic, i. e. elongated on the c axis (fig. 3 for 1 CrO_4'' to 1 NO_3').

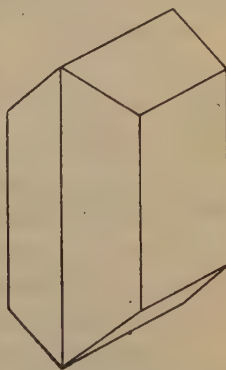


Fig. 3. K_2CrO_4 ; 1 NO_3' to 1 CrO_4'' .

The perchlorate ion, ClO_4' ; (110, 102, 010), (fig. 4).

The (110) planes of K_2CrO_4 are enlarged by the addition of ClO_4' but not to the extent shown in the previous paragraph. In addition, there is some enlarging of {010}. The most remarkable feature of the ClO_4' ion is its effect on {102}. This plane, usually non-existent on pure K_2CrO_4 crystals is enlarged until it is bigger than {110}. As all these

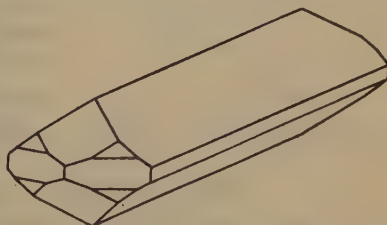


Fig. 4. K_2CrO_4 ; 1 ClO_4' to 20 CrO_4'' .

effects take place at a concentration of only 1 ClO_4' to 20 CrO_4'' , at which the saturation-concentration of $KClO_4$ is reached, there seems no valid objection to classifying the effect as a powerful one.

The thiosulphate ion, S_2O_3'' ; (102, 001, 110).

The S_2O_3'' ion is related in effect to the ClO_4' ion, though its influence on the (001) planes is quite unique. At so low a concentration as 1 S_2O_3'' to 20 CrO_4'' , it enlarges the (102) planes to the same extent as the ClO_4' ion, (previous paragraph). At the same time, there is a slight enlargement of the (110) planes, but this is masked at the higher concentrations by the much more powerful effect on {102}. There is no effect on {010}, but quite

a strong effect on $\{001\}$, the only one of its kind (fig. 5). The solubility of the parent salt allows a much higher concentration than this and if the relative proportion of S_2O_3'' to CrO_4'' be about twice the one given above, then $\{102\}$ completely fills up the ends of the crystals, while $\{001\}$ grows until, in the limit, it is practically equal to $\{011\}$. The crystals, consisting of $\{011\}$, $\{001\}$ and $\{102\}$, have the appearance of chisels, owing to the slope of the latter faces towards the "a" axis.

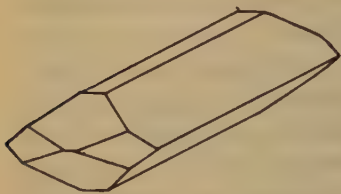


Fig. 5. K_2CrO_4 ; 1 S_2O_3'' to 20 CrO_4'' .

The bromate ion, BrO_3' ; (010, 110).

This ion, usually so inert, has a strong effect on the (040) planes of K_2CrO_4 , equal to that of the NO_3' ion. It will be seen from fig. 6 that $\{010\}$ may actually exceed $\{011\}$ in size. At the same time, $\{110\}$ is moderately enhanced. The concentration at which these effects take place is of the order of 1 BrO_3' to 7 CrO_4'' , saturation of the solution with respect to $KBrO_3$ being reached at this point.

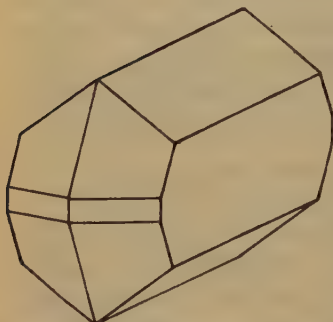


Fig. 6. K_2CrO_4 ; 1 BrO_3' to 7 CrO_4'' .

The carbonate ion, CO_3'' ; (111, 110).

At low concentrations of CO_3'' , the effect is scarcely distinguishable from that of alkalis, viz. an improvement in the appearance of the crystals. With 1 CO_3'' to 1 CrO_4'' , these are smaller than usual, and all elongation parallel to "a" has completely stopped. $\{111\}$ is equal to $\{011\}$ and $\{110\}$ is also much enlarged. At higher concentrations still, say, nearing 2 CO_3'' to 1 CrO_4'' the crystals are bipyramidal, with the habit of fig. 7. Though at the lower concentrations, the (040) and even the (001) planes tend to appear, these two latter planes tend to be obliterated at the higher concentrations when the (111) and (110) planes are assuming complete predominance. $\{011\}$, too is often reduced to a thin strip. It is not

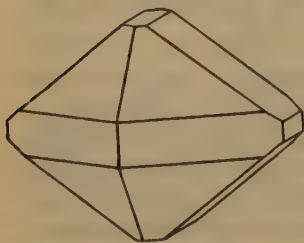


Fig. 7.

K_2CrO_4 ; > 1 CO_3'' to 1 CrO_4'' .

so easy with the CO_3'' ion to decide how the effects are brought about, whether by (a) . . an acceleration of growth of the (011) planes or by (b), a retardation, due to adhesion of ions, on the (110) and (111) planes. The first of these suggestions is not impossible, but is difficult to visualise; the second is probably nearer the truth, particularly at higher concentrations of CO_3'' .

B. Moderate effects.

The pyroborate ion, B_4O_7'' ; (010 and 110).

Nothing is to be observed with dilute concentrations of B_4O_7'' , but at a concentration of 1 B_4O_7'' to 1 CrO_4'' , it will be found that {010} on the K_2CrO_4 crystals has undergone a considerable increase, so that it is nearly equal to {011}. The (110) planes are also enhanced but to a less extent. In addition, the elongation on the "a" axis is less well-marked. The effect is nearly equal to that of the BrO_3' ion (fig. 5), though, as a much higher concentration of B_4O_7'' than BrO_3' is needed, it must be classed as definitely weaker in character.

The hydrogenphosphate, HPO_4'' and hydrogenarsenate, $HAsO_4''$ ions; (110 and 010).

With these ions, a higher concentration is needed to produce a marked effect. With an equi-ionic concentration of either ion with the chromate ion, {110} is strongly enlarged so that it almost completely fills the crystal-terminations. In addition, {010} is enlarged so as to be little less than {011} (fig. 8).

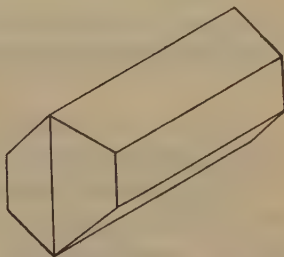


Fig. 8. K_2CrO_4 ; 1 HPO_4'' to 1 CrO_4'' .

The permanganate ion, MnO_4' ; (010, 102, 110).

The maximum concentration of MnO_4' ions, when the saturation point of $KMnO_4$ is reached, is roughly 1 MnO_4' to between 6 and 7 CrO_4'' . At this concentration, three effects occur simultaneously. There is a moderately strong enlarging of {010} somewhat greater than that shown in the illustration, (fig. 9). Then there is a slight enlargement of the (110)

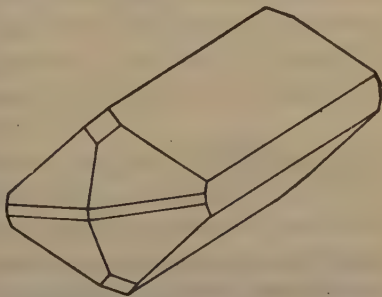


Fig. 9. K_2CrO_4 ; 1 MnO_4' to 6—7 CrO_4'' .

planes, with a moderate enlargement of $\{402\}$. The latter relates the MnO_4' ion to the ClO_4' and S_2O_3'' ions; in fact, the MnO_4' and ClO_4' ions are, as would be expected, definitely connected by their having modifying power over the same three planes, only differing in their respective intensities of effects. With MnO_4' , small $\{112\}$ planes have occasionally been observed, but the significance of this can only be determined when the nature of the effect on $\{402\}$ itself is better understood, though it may point to the $\{402\}$ effect being a "zone" effect rather than belonging to a single form.

C. Weaker effects.

The dithionate ion, S_2O_6'' ; $(040, 410)$.

The maximum concentration possible for this ion is in the region of 1 S_2O_6'' to 40 CrO_4' . This concentration is needed if any effects are to be observed, and even then, they are not so strong as any of the foregoing, though the planes involved, (040) and (410) are those commonly modified by the other ions. The effect is somewhat similar to, possibly a little less than that given by fig. 9, though there is no effect on the (402) plane.

The dihydrogenphosphate, H_2PO_4' and dihydrogenarsenate, H_2AsO_4' ions; (410) .

Any high concentration of these ions would automatically result in the production of Cr_2O_7'' ions in bulk and the subsequent crystallisation of $K_2Cr_2O_7$. Even in dilute solutions, some Cr_2O_7'' ions are inevitably present, and though they probably exercise some influence over the crystals (see next paragraph) they do not prevent the effect here described from being observed. If a concentration of 1 H_2PO_4' or H_2AsO_4' to 4 or 5 CrO_4' be used, crystals of K_2CrO_4 are formed with the habit shown in fig. 10. $\{410\}$ is so enlarged as to fill the terminations of the crystal, to the exclusion of $\{411\}$. The (040) planes are however

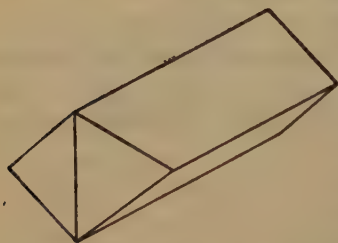


Fig. 10.

K_2CrO_4 ; 1 K_2CrO_4 with KH_2PO_4 .

not affected and consequently are not observed on the crystal. For reasons already assigned, it is not possible to give with precision the concentrations of ions which are effective in the above way.

C1. The dichromate ion $Cr_2O_7^{''}$; (011).

This ion is treated separately because its influence is quite unique, and appears chiefly to be directed towards causing the crystals to grow irregularly or in masses of needles or as dendrites. Even a minute trace of $Cr_2O_7^{''}$ in the solution is sufficient to cause the whole crop to come down in this way, though apparently, from the previous paragraph, a concentration of H_2PO_4' or H_2AsO_4' is able partially to prevent this. The needles and dendrites are so minute and irregular that it is almost impossible to identify them. Observations upon one or two slightly bigger and better crystals, tend to show that the habit is simply that of the predominant form, viz. the dome {011}, while the terminations must be left to conjecture as they are so irregular. There is no evidence that they are other than those of the pure crystals. As stated, a small quantity of alkali has the effect of allowing much larger and more uniform crystals to grow. The reason is now obvious; it is due to the elimination from the solution of all traces of the $Cr_2O_7^{''}$ ions.

D. No effects observed.

Under this heading are included the $PO_4^{'''}$ and $AsO_4^{'''}$ ions, whose effects are the same as the alkalis, also the ion in ammonium molybdate. The following ions being isomorphous with $CrO_4^{''}$ are excluded from the present investigation: — $MnO_4^{''}$, $SeO_4^{''}$, $SO_4^{''}$.

Discussion of results.

Effects on K_2SO_4 and K_2CrO_4 .

An important difference between the isomorphous crystals K_2SO_4 and K_2CrO_4 has already been mentioned in the introduction, viz. that the habits of the pure crystals are very unlike, the predominant forms being respectively {021} and {011}, while K_2SO_4 is much more faceted than K_2CrO_4 . One point of agreement is that both crystals tend to grow elongated along the same axis, "a". A study of the effects of the various ions on the two crystals also provides much evidence both of resemblance and of divergence between the two crystals and a survey of results might well begin by making this comparison.

Firstly it is seen that the K_2SO_4 structure offers much less opportunity for ions of impurity to attach themselves to its surfaces than does K_2CrO_4 . For out of 16 possible ions, only 5 have definite effects (1) compared with the 14 ions which influence K_2CrO_4 . Secondly, the planes involved are not always the same on the two crystals, even when the same ions of impurity are being considered. Thus, NO_3' and ClO_3' modify {001}

and $\{010\}$ strongly and $\{110\}$ weakly on K_2SO_4 ; the same ions on K_2CrO_4 ignore the (001) plane but strongly modify both $\{010\}$ and $\{110\}$. It would seem then, that while the (010) planes of the two crystals are almost identical, the (001) planes differ fairly considerably, for $S_2O_6^{''}$ which modifies the (001) planes on K_2SO_4 even more strongly, is also unable to affect these planes on K_2CrO_4 . The $S_2O_3^{''}$ ion alone is able to modify $\{001\}$ on K_2CrO_4 and even here, its effect on K_2SO_4 must be at least scores of times stronger. While the (010) and (110) planes of K_2CrO_4 probably have much in common with the corresponding planes of K_2SO_4 , so that $NO_3^{'}$ and $ClO_3^{'}$ have a similar effect on these planes on both crystals, there is some difference which allows in addition to the two ions just mentioned, the ions $MnO_4^{'}$, $HPO_4^{''}$, $HAsO_4^{''}$, $BrO_3^{'}$, $B_4O_7^{''}$, $ClO_4^{'}$, $H_2PO_4^{'}$ and $H_2AsO_4^{'}$ to influence them (i. e. (110), or (010) or both on the K_2CrO_4 crystals). Again, three ions $ClO_4^{'}$, $MnO_4^{'}$ and $S_2O_3^{''}$ have a modifying influence on the plane (102) of K_2CrO_4 which is never found either in the pure crystals or by habit-modification on K_2SO_4 . From the above data, it will be gathered that K_2CrO_4 is much more susceptible to habit-changes than K_2SO_4 . In spite of this fact, the (001) planes of the former appear to be much more difficult to modify than the same planes of the latter. These points of difference in the responses to habit-modifying influences must ultimately be traceable to differences in the two structures. The only possible differences between these structures are those corresponding to differences between the anions themselves, for all other factors are practically equivalent. Whether they are differences in dimensions alone or whether accompanied by some change in configuration as well it is not yet possible to say.

The (001) plane of K_2CrO_4 .

It seems to be a general rule admitting very few exceptions that the predominant planes on any crystal are not those which suffer habit-change through the deposition of particles upon them. For these are the planes on which ions belonging to the crystal structure find difficulty in depositing. It is only to be expected therefore that foreign ions will be unable to adhere; conversely those planes on which the ions readily deposit and which are never predominant on the crystals, are also able to admit the foreign ions with greater ease, providing these fulfil the required conditions. The (001) plane of K_2CrO_4 is one such plane. The $CrO_4^{''}$ ions obviously find no difficulty in depositing rapidly on this plane (to the destruction thereof on the growing crystal), for it is about the rarest of planes found. In spite of this, only one of the 16 ions can find

conditions sufficiently satisfactory for adhesion, viz. S_2O_3'' . The plane is one of pseudo-hexagonal symmetry so that there will be an approximately trigonal arrangement of the three oxygen atoms in the (001) planes of the structure, and consequently in the corresponding three oxygen atoms at the base of the S_2O_3'' ion on its adhesion to the surface. The CrO_4'' ion as a whole does not possess a true trigonal axis in the K_2CrO_4 crystal and though any deviation from the axis by the nucleus, Cr^{-6} is probably small, a much greater deviation of the fourth oxygen atom, either along the trigonal axis or at rightangles to it, is possible and might escape detection by even the more sensitive X-ray methods. Thus the space occupied by such an ion might be distorted from the regular-tetrahedral and its configuration and size will largely determine whether any other type of ion can adhere or not. S_2O_3'' apparently is the only ion which finds such a condition suitable. It has been found in a previous work on $NaClO_3$ (2) that at least 8 ions can adapt themselves to a definitely trigonal configuration viz. that obtaining on the (111) planes of $NaClO_3$. These are S_2O_6'' , B_4O_7'' , S_2O_3'' , SO_4'' , CrO_4'' , Cr_2O_7'' , ClO_4'' , SeO_4'' . Since none of these except S_2O_3'' (excluding CrO_4'' and SO_4'') is able to influence {001} on K_2CrO_4 , the reason must be either that the shapes of the available places on this plane are not trigonal, or that the dimensions are too widely different, or both these influences simultaneously.

Behaviour of ions towards different crystals.

There are in this field several interesting features to be observed, though much, in fact the greater part remains still to be opened out. Thus certain ions are seen to be consistent and powerful habit-modifiers. Among these would be included S_2O_3'' , S_2O_6'' , NO_3' , ClO_3' , Cr_2O_7'' and SO_4'' . Following these are a few which either do not influence many crystal-habits or whose influence is not so strong as those in the first group, e. g. CrO_4'' , CO_3'' , HPO_4'' and $HAsO_4''$. Other ions show a declining influence until BrO_3' is reached. This ion has so far only been found to exercise an effect on K_2CrO_4 . Possibly its large nucleus expands the ion, making it too large to take the place of the many different ions in a crystal structure.

Certain ions resemble each other in their behaviour towards all the different crystals so far tried. Thus the NO_3' , ClO_3' and S_2O_6'' ions have the same effect on K_2CrO_4 . On K_2SO_4 and on $KMnO_4$ the same rule applies. From this it seems reasonable to conclude that there is a common feature, perhaps in dimensions, in all three ions. Similarly, the planes affected by these ions on the different crystals most likely

have features in common too. This would apply also to the MnO_4' and ClO_4' ions which have the same effect on K_2CrO_4 , the three planes (102), (010) and (110) being involved, and on $KClO_3$ where each ion has an effect on the (110) and (011) planes. Probably the most potent ion of the whole series is S_2O_3'' . Its effects may be summarised thus: On $NaClO_3$ strong (2); on $KClO_3$ moderate (3); on K_2SO_4 very strong (1); on K_2CrO_4 strong on two different planes. It may be that the S_2O_3'' ion owes its power of adhesion to some extent to the strain set up by the comparatively heavy sulphur atom facing the three oxygen atoms around the ionised sulphur nucleus and to some extent throwing its fields of force out of balance. It has been pointed out elsewhere (4) that NO_3' and CO_3'' never appear to exercise the same influence over any given crystal habit. This seems to be a general rule as shown below:

Crystal:	$NaClO_3$	$KClO_3$	$KMnO_4$	K_2SO_4	K_2CrO_4
Effect of NO_3' :	Solid Solution	Solid Solution	(001)	(001)/(010)	(010)/(110)
Effect of CO_3'' :	No effect	(011)	(100)/(011)	none	(111)/(110)

There would appear to be something radically different in the two ions for such systematic differences to be shown. In fact the only point of similarity between CO_3'' and NO_3' appears to be in the common structure possessed by $NaNO_3$ and $CaCO_3$ and by KNO_3 and aragonite. Chemically, they would seem to have nothing in common.

Modes of adhesion of ions.

Little has been said of the probable modes of attachment of the ions to the crystal-surfaces. In most cases they resemble those described in previous papers. The (010) and (110) planes in K_2CrO_4 contain tetrahedron edges parallel to themselves so that all the ions adhering to these planes may do so by what has previously been called the "oxygen-pair" mode of attachment. S_2O_3'' will adhere to the (001) planes by the "oxygen-triangle" mode. The effect of CO_3'' on the (111) planes is probably also an "oxygen-pair" type, though how the S_2O_3'' , ClO_4' and MnO_4' ions are able to adhere to {102} is obscure.

Influence of nuclear atom?

A comparison of the different crystals whose habit-changes have been studied in the present series will bring out one more interesting observation. There are 8 ions which influence the habit of $NaClO_3$ crystals and the effect is upon one plane only, viz. (111); on $KClO_3$ crystals, 19 ions i. e. practically all have an effect and of these, 15 are upon one plane

only, viz. (011); on K_2SO_4 crystals there are 5 effective ions and two planes are modified by them. In the three above crystals there is a light central nucleus, e. g. Cl^{-5} or S^{-6} . Now with $KMnO_4$ crystals, with 19 effective ions there are no less than six distinct effects, while with K_2CrO_4 crystals 14 ions partake in seven different effects. In these two crystals the central nuclei of the crystal-ions, viz. Cr^{-6} and Mn^{-5} , are fairly heavy. It is not possible to say at this stage whether there is any relationship between the size of the nucleus and the susceptibility to habit-change on different planes, though it does seem possible that if an ion of impurity were very close to an appropriate point in the crystal-surface, it might be more easily attracted and held by the heavier ion. By way of a test, experiments have been begun on K_2SeO_4 which also possesses a heavy nucleus and is isomorphous with K_2SO_4 and K_2CrO_4 and which on the above assumption might be expected to give a variety of habit changes, and also upon $KClO_4$, isomorphous with $KMnO_4$ but having a light nucleus. Results from these should confirm or reject the above hypothesis. Experiments upon KNO_3 and $K_2S_2O_8$ are near completion and these with the results from K_2SeO_4 and $KClO_4$ will make the series a more or less complete whole. Until then a summary of the principle results and the implications thereof will be left over.

In connection with this research on K_2CrO_4 crystals, over 80 separate crystallisations have been carried out.

Summary.

1. K_2CrO_4 and K_2SO_4 though isomorphous, show marked differences in some of their properties, especially in crystal-habit.

2. K_2CrO_4 shows itself to be particularly susceptible to habit-changes on the addition of impurities. Thus, excluding the isomorphous ions, the following effects are to be noted:

- NO_3' and ClO_3' ; strong enlargement of (110) and (010).
- ClO_4' ; strong effects on (102), (110), (010).
- S_2O_3' ; strong effects on (102), (110), (001).
- BrO_3' ; strong effect on (010), weak on (110).
- CO_3'' ; habit bipyramidal due to strong effects on (111) and (110).
- B_4O_7'' ; fairly strong effect on (010), moderate on (110).
- HPO_4' , $HAsO_4'$; moderate effects on (110) and (010).
- MnO_4' ; moderate effects on (010), (102); weak on (110).
- S_2O_8'' ; moderate to weak effect on (010); vestigial on (110).
- H_2PO_4' , H_2AsO_4' ; moderate to weak effect on (110) only.

3. In addition the Cr_2O_7'' ion has a profound influence. With only a trace present, crystals consist of groups of minute needles or of dendrites

or irregular masses. Though difficult to identify, they appear to have the normal habit of K_2CrO_4 except that (011) is still more predominant.

4. Discussion.

.... A comparison of the effects on K_2SO_4 and K_2CrO_4 .

.... The behaviour of the ions towards different structures.

.... The influence, if any, of the nucleus of the ion in the crystal.

References.

1. H. E. Buckley, Z. Krist. 81, 157. 1932.
2. — Z. Krist. 75, 15. 1930.
3. — Z. Krist. (in press) 1932.
4. — Z. Krist. 80, 238. 1931.

The Crystallography Department, The University of Manchester,
15th January 1932.

Received February 25th 1932.

The Crystal-Structure of Beryllium Sulphate Tetrahydrate $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

By

C. A. Beevers M. Sc. and H. Lipson M. Sc. in Liverpool.

(With 6 figures.)

1. Introduction: Schonefeld's Structure.

The crystal-structure of beryllium sulphate tetrahydrate has been investigated by Fricke and Havestadt (1) and by Schonefeld (2). Fricke and Havestadt found the dimensions of the unit cell and recorded the space-group as D_{4h}^{18} . Schonefeld continued their work and evolved a complete structure.

This structure attracted attention on account of the disposition of the oxygens in the SO_4 group; they were arranged at the corners of a square, with the sulphur at the centre. Now in sulphates which had hitherto been examined, for example K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 (3) BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 (4), CaSO_4 (5) and LiKSO_4 (6) the SO_4 group had been found to be tetrahedral, and it was thought very likely that its shape in $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ should be the same.

Further examination of Schonefeld's paper showed also that the atomic distances in the structure bore no relation to those usually accepted, and furthermore, the intensities were calculated on the assumption that the diffracting powers of sulphur, oxygen and water were equal to each other at all angles. When, however, the intensities of reflection are calculated using the f -curves of James and Brindley (7) very different values of calculated intensity will result. Some calculations of the intensities on Schonefeld's structure using these f -curves are given in table I. The formula used is $I = \Theta \Sigma^2$.

Where the value of Θ is (8)

$$\Theta = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}.$$

In table I, columns 3, 4 and 5 are the observed intensities of Schonefeld, of Fricke and Havestadt, and of us (B and L) respectively.

It will be seen that the observed intensities agree fairly well with each other (our results agree with Fricke and Havestadt's rather than Schonefeld's), but the agreement with calculated intensities is quite definitely bad, suggesting that Schonefeld's structure is wrong.

Table I.

Schonefeld's structure, calculated from f -curves, compared with observed intensities.

hkl	Calculated	S	F & H	B & L
110	7,000	s-m	s-m	vs
002	131,000	vs	—	s
202	6,600	s-m	—	s
123	150	m	—	s
130	2,700	m	s-m	m-s
121	19,000	s	m	m-s
323	80	m	—	m-s
222	6,000	m	—	m-s
004	26,700	m-w	—	m
114	4,000	s	m	m
006	78,000	s	—	m
402	100	m-w	—	m
0012	8,800	s-m	—	m
334	140	—	—	w-m
354	90	—	—	w-m
806	15,000	s	—	w-m
350	820	m	w	w
154	4,900	s-m	w	w
008	10,500	w	—	v

2. The Unit Cell and Space-Group.

$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystallises in the tetragonal system, its axial ratio being

$$a:c = 1: .946.$$

Groth (9) does not give the crystal class, presumably because this is doubtful, but Fricke and Havestadt quote Topsøe as stating that the class is D_{4h} or C_{4h} . The dimensions of the unit cell, which contains four molecules, were measured by Fricke and Havestadt, and also, more accurately, by Schonefeld as

$$a_0 = 8.02 \text{ \AA} \pm .02 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 10.75 \text{ \AA} \pm .02 \text{ \AA},$$

Laue diagrams shew the full D_{4h} symmetry, and Fricke and Havestadt thus decided on D_{4h} .

We shall show later, however, that the true crystal class is D_{2d} . It seems impossible to be certain of the crystal class by ordinary methods. The occurring forms are $\{111\}$, $\{100\}$ and $\{010\}$. (111) and $(\bar{1}\bar{1}1)$ are usually differently developed, but often not markedly so, and we have not been able to obtain etched figures.

Rotation photographs shewed halvings of (hkl) when $h + k + l$ is odd, and also halvings of $(h0l)$ and $(0kl)$. The lattice is therefore body-centred, and, provided the crystal class is D_{4h} , the space group, D_{4h}^{18} . We shall shew later, however, that the true space-group is D_{2d}^{10} .

3. Methods of Analysis.

The particulars of the last paragraph have been verified by means of five 30° oscillation photographs, three rotating about the a axis, and two about the c axis, using a camera of radius 4.84 cm. The crystals were set in the spectrograph by optical goniometry, and then reduced in size by a moist brush until they were about 2 mm. high and $\frac{1}{2}$ mm. wide, and roughly cylindrical. If the width of the crystal is increased

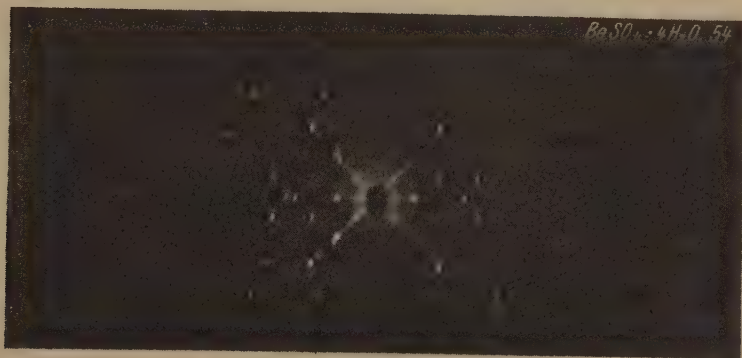


Fig. 1. 30° oscillation photograph of $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ rotating about the c axis
Radiation CuK_α .

(still however being smaller than the width of the X-ray beam) the relative strengths of the higher order planes are increased, and it would seem that this effect can roughly compensate for the fall-off due to heat motion.

One of our photographs is shewn in fig. (1). The radiation used is CuK_α , and the exposure time 6 hours.

The photographs were analysed by Bernal's method (10), and the intensity of each spot was estimated in one of the eight classes: very

strong (v.s); strong (s); medium-strong (m-s); medium (m); weak-medium (w-m); weak (w); very weak (v); absent (0). The estimated intensities from the same plane agreed very well on the different photographs. In very few cases was there a difference of more than one class, and it was found easy to take an average, rough allowance being made in certain cases for 'specific rotation time' (11).

4. The Space Group D_{4h}^{18} .

Although the crystal was found to belong to the space-group D_{2d}^{10} its structure was, in effect, arrived at in a rather interesting manner from a consideration of D_{4h}^{18} . This space group has the symmetries shewn in fig. 2 (12).

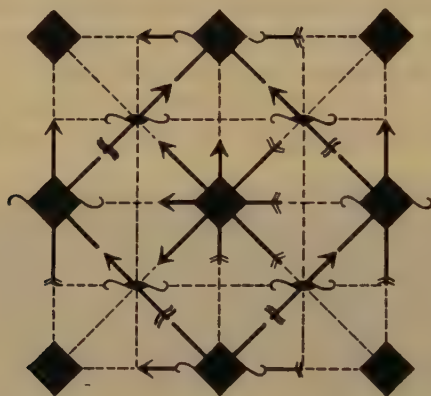


Fig. 2. The Symmetries of the Space-group D_{4h}^{18} .

The equivalent points are given by Wyckoff (13) as:

Four equivalent positions:

(a) 000 ; $00\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$.

(b) $0\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}00$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$.

(c) $00\frac{1}{2}$; $00\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$.

(d) $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}0\frac{3}{4}$; $0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$.

Eight equivalent positions:

(e) $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$; $\frac{3}{4}\frac{1}{4}0$; $\frac{3}{4}\frac{3}{4}0$; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}0$;

$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$.

(f) $00u$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}u$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u$; $0, 0, \frac{1}{2}+u$;

$00\bar{u}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{u}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u$; $0, 0, \frac{1}{2}-u$.

(g) $0\frac{1}{2}u$; $\frac{1}{2}0u$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}+u$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u$;

$0\frac{1}{2}\bar{u}$; $\frac{1}{2}0\bar{u}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}-u$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u$.

(h) $u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}-u, u, \frac{1}{4}$; $\bar{u}, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}+u, \bar{u}, \frac{1}{4}$;

$\frac{1}{2}+u, u, \frac{3}{4}$; $u, \frac{1}{2}-u, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}-u, \bar{u}, \frac{3}{4}$; $\bar{u}, \frac{1}{2}+u, \frac{3}{4}$.

Sixteen equivalent positions:

- (i) $u u 0$; $u u \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u, 0$; $\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}$;
 $\bar{u} u 0$; $\bar{u} u \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, 0$; $\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}$;
 ... together with positions derived by addition of $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ to these.
- (j) $u 0 0$; $u 0 \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}, 0$; $\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$;
 $0 u 0$; $0 u \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}$;
 ... etc.
- (k) $u v \frac{1}{2}$; $v u \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + v, \frac{3}{4}$;
 $\bar{v} u \frac{1}{4}$; $u \bar{v} \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} + u, \frac{3}{4}$;
 ... etc.
- (l) $u, \frac{1}{2} + u, v$; $\frac{1}{2} - u, u, v$; $\bar{u}, \frac{1}{2} - u, v$; $\frac{1}{2} + u, \bar{u}, v$;
 $\frac{1}{2} + u, u, \bar{v}$; $u, \frac{1}{2} - u, \bar{v}$; $\frac{1}{2} - u, \bar{u}, \bar{v}$; $\bar{u}, \frac{1}{2} + u, \bar{v}$;
 ... etc.

Now if the SO_4 group is assumed to be tetrahedral, the sulphurs must lie on (b) and the oxygens on (l). This cuts down the total number of possibilities of atomic positions immediately if we assume that the radii of oxygen and of water are larger than 1.25 \AA .

The 16 water molecules must lie either on two sets of 8 equivalent positions, or on one set of 16.

They cannot lie on (e) as they would be much too close to the SO_4 groups.

(f) puts them in lines parallel to the c axis through the centres and corners of the unit cells. If we assign to them a radius of $\frac{1}{2} c_0 = 1.34 \text{ \AA}$, they just fit into these positions with the value of the parameter .125.

(g) puts the waters too close to the SO_4 groups.

(h) puts them in the spaces between four of the SO_4 groups if u lies in the range .3—.4.

(i) and (j) put the waters in the planes parallel to (001) which contain the sulphurs, and this would not permit water molecules of anything like the usual size.

(k) also puts them in planes parallel to (001) but these planes interleave those in which the sulphurs lie, thus allowing more room; but even in the best positions, the waters would have to be rather small.

(l) already contains the sulphate oxygens and no room is left for the water molecules.

Thus the only possibilities are that the waters lie on (f) + (h) or on (k). Both these were examined fully: in the first case u , was taken as .125, and u_h as .325, and in the second case, the best intensity agreement was obtained with $u = 0$, $v = .25$. But neither was satisfactory, as table II shows.

Table II.

Calculated intensities of the orders of (004) on the two D_{4h}^{18} structures.

	(f) + (h)	(k)	Observed
(002)	10,000	8,000	s
(004)	50	44,000	m
(006)	15,000	31,000	m, w-m
(008)	7,000	6,000	v
(0010)	400	40	v
(0012)	4,400	9,600	m

5. The True Structure of $BeSO_4 \cdot 4 H_2O$.

With the SO_4 groups in the positions (l), the z coordinate being about .08, it was found that very good agreement with observed intensities could be obtained by putting half a water molecule on each of the general positions of the space-group D_{4h}^{18} . This idea was suggested to us by W. H. Taylor, of Manchester, as a last resort.

The general positions are:

$x y z$; $\bar{y} x z$; $\bar{x} \bar{y} z$; $y \bar{x} z$;
 $y x \bar{z}$; $x \bar{y} \bar{z}$; $\bar{y} \bar{x} \bar{z}$; $\bar{x} y \bar{z}$;
 $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} - z$; $y, \bar{x}, \frac{1}{2} - z$; $x, y, \frac{1}{2} - z$; $\bar{y}, x, \frac{1}{2} - z$;
 $\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} + z$; $\bar{x}, y, \frac{1}{2} + z$; $y, x, \frac{1}{2} + z$; $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$;
 etc.

The best values for the parameters were found to be:

$$x = .08 \quad y = .15 \quad z = .16.$$

Table III gives a selection of intensities calculated from this structure, the berylliums being placed on

$$(c) \left(00\frac{1}{4}\right); \left(00\frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{4}\right).$$

Table III.

$h k l$	Calculated	Observed	$h k l$	Calculated	Observed
002	18,000	s	440	11,000	m-s
004	7,400	m	141	800	w
006	4,500	m, w-m	602	280	w-m
008	50	v	541	60	v
0010	40	v	408	4,000	m-s
0012	8,800	m	1110	2,700	w-m
330	4,000	v	0102	3,000	m
123	9,600	s			

This list is fairly representative of about 90 calculations, which shew a good general agreement with a few exceptions such as (330), (602).

Now, $x y z$; $\bar{x} \bar{y} z$; $y, \bar{x}, \frac{1}{2}-z$; $\bar{y}, x, \frac{1}{2}-z$ form a tetrahedron round the beryllium at $00\frac{1}{4}$, while the remaining positions round $00\frac{1}{4}$ are:

$$x, y, \frac{1}{2}-z; \quad \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}-z; \quad y, \bar{x}, z; \quad \bar{y}, x, z$$

and these form a second tetrahedron obtained from the first by reflection in the plane $(001)_1$. Now if we are to take account of the size of the water molecule we must suppose the subdivision of the 32 equivalent positions to take place so that only one set of these tetrahedral positions is occupied at one time. Suppose we assume the position

$$x, y, z; \quad \bar{x}, \bar{y}, z; \quad y, \bar{x}, \frac{1}{2}-z; \quad \bar{y}, x, \frac{1}{2}-z \quad (i)$$

to be occupied. Then (figure 3) in order that $(h0l)$, $(0kl)$ shall be halved there must be glide planes parallel to (100) and (010) with translation $c/2$. That is to say that the positions

$$x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; \quad \bar{x}, y, \frac{1}{2}+z; \quad y, x, \bar{z}; \quad \bar{y}, \bar{x}, \bar{z} \quad (ii)$$

must be occupied.

Also in order that the structure may be body-centred, the positions $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, z$; $\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$; $\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z$; $\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z$ (iii) must be occupied as well.

Now the points (i), (ii) and (iii) together constitute half of the 32 equivalent positions. They also halve the $(h0l)$ planes and are body-centred. In other words if we put the water molecules on these positions the X-ray intensities are quite well satisfied. Now the points (i), (ii) and (iii) together have the symmetries of figure 4 (below) and an examination of the Astbury and Yardley figures (12) showed that fig. 4 was that of the space-group D_{2d}^{10} .

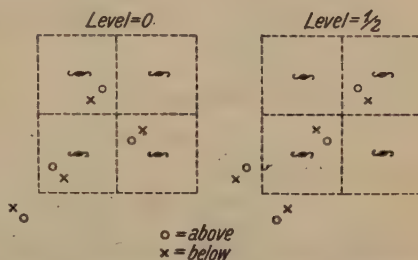


Fig. 3. Positions of the Water Molecules.

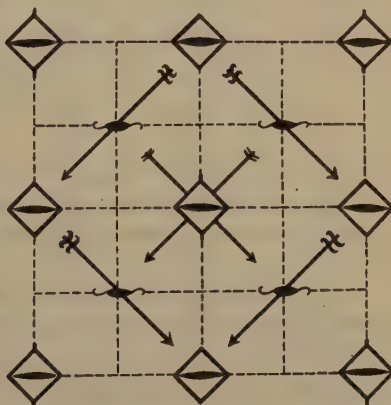


Fig. 4. Symmetry Elements possessed by the Water Molecules.

6. The Space-Group D_{2d}^{10}

The general points of D_{2d}^{10} are:

$$\begin{aligned} &xyz; \quad yx\bar{z}; \quad \bar{x}\bar{y}z; \quad \bar{y}\bar{x}\bar{z}; \\ &\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z; \quad \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \bar{z}; \quad \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, \bar{z}; \quad \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z; \\ &x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; \quad y, \bar{x}, \frac{1}{2}-z; \quad \bar{y}, x, \frac{1}{2}-z; \quad \bar{x}, y, \frac{1}{2}+z; \\ &\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z; \quad \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z; \quad \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; \\ &\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z. \end{aligned}$$

If we put the oxygens on

$$x = .39 \quad y = .41 \quad z = .08$$

and the waters on

$$x = .08 \quad y = .45 \quad z = .46$$

we shall get the structure of the previous paragraph, with the SO_4 groups equally inclined to both a and b axes. However, since the sulphurs do not now lie on planes of symmetry, the SO_4 groups can be rotated. The amount of rotation must be determined by intensities: slight changes of the SO_4 groups were considered, the $Be\ 4(H_2O)$ groups being rotated also so that each water lay equidistant from two oxygens.

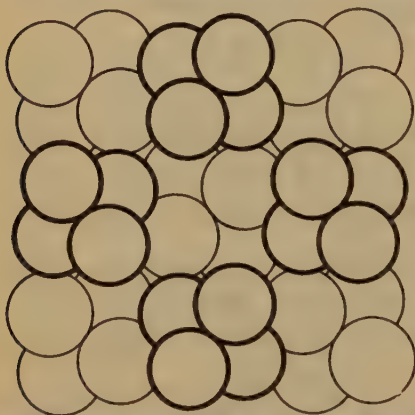


Fig. 5. The Structure of $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ showing the fit of the two kinds of tetrahedra.

The parameters chosen were:

for the oxygens,

$$x = .40 \quad y = .43 \quad z = .08$$

and for the waters,

$$x' = .40 \quad y' = .44 \quad z' = .46.$$

This corresponds to rotations from the D_{4h}^{18} positions of about 9° ; it is illustrated in fig. 5 which shows the relative positions of four SO_4 groups (heavy outlines) in one plane, and five of the $Be\ 4(H_2O)$ groups directly below.

The calculated and observed intensities of about 100 reflections are shewn in table IV: it will be seen that the agreement is very good.

The fact that only the oxygens and waters contribute to the l odd intensities explains the rapid fall-off in the intensity of the odd layer lines in fig. 4 as θ increases. In this photograph the crystal was being rotated about the c axis.

Table IV.

Calculated and observed intensities arranged in order of θ .

(<i>hkl</i>)	Calculated	Observed	(<i>hkl</i>)	Calculated	Observed
002	18,000	s	008	50	v
110	10,000	s	336	240	w
200	24,000	v. s	352	3,200	w-m
112	55,000	v. s, s	046	940	w
121	12,000	m-s	600	310	v
202	11,000	s	161	440	w, v
220	5,000	m-s	118	210	w, v
004	7,400	m	062	3,000	m, w-m
123	19,000	s	028	1,300	w
222	2,900	m	260	2,300	w-m, w
130	3,500	m-s, m	444	40	w, v
114	2,900	m	246	850	w-m, w
321	12,000	m-s	541	30	v, 0
132	400	w	163	890	w
400	15,000	m-s	354	1,400	w-m
141	520	w	228	1,400	w-m, w
224	4,600	m	361	1,000	w
402	910	w-m	138	1,200	w
330	1,300	v	064	2,900	m
323	9,300	s, m-s	262	580	w
134	2,000	m	156	5,800	m-s, m
125	2,100	m	264	960	w-m
332	6,100	m-s	363	1,200	w
420	1,800	w-m	460	2,900	w-m
006	1,500	w-m	048	4,100	m-s, m
422	1,900	w-m	248	1,500	w-m
143	250	w	462	1,300	w
116	340	w	066	800	w
341	420	w, v	0.0.10	10	v
404	13,400	m-s	1.1.10	2,700	w-m
206	870	w	370	490	w
150	490	w	372	1,200	w
136	11,000	m-s, m	464	580	w, v
334	1,400	w-m	561	19	v
152	310	v	800	3,100	m, w-m
226	750	w	802	970	w
244	2,300	m	181	220	v
521	150	w	280	2,000	w-m
343	31	w, v	374	760	w
440	16,000	m-s	282	900	w, v
442	1,300	w	183	82	v
350	800	w	0.4.10	1,400	w
154	830	w	381	420	v, 0

Table IV (continuation).

(<i>hkl</i>)	Calculated	Observed	(<i>hkl</i>)	Calculated	Observed
383	28	v	178	1,600	w-m
0.0.12	8,800	m	1.3.12	800	w
084	240	w	390	650	w-m
482	630	w-m, w	581	46	v
190	1,300	w	10.0.0	5,300	m
192	2,600	w-m	10.0.2	4,900	m
0.2.12	1,800	w-m			

The structure-factors for the arrangement are:

1. *l* odd.

$$\begin{aligned}
 & [8O(\sin hx \cdot \sin ky + \sin hy \cdot \sin kx) \cos lz \\
 & + 8H_2O(\sin hx' \cdot \sin ky' + \sin hy' \cdot \sin kx') \cos lz']^2 \\
 & + [8O(\sin hx \cdot \sin ky + \sin hy \cdot \sin kx) \sin lz \\
 & + 8H_2O(\sin hx' \cdot \sin ky' + \sin hy' \cdot \sin kx') \sin lz']^2,
 \end{aligned}$$

2. *l* even.

$$\begin{aligned}
 & [\pm 4S \pm 4Be + 8O(\cos hx \cdot \cos ky + \cos hy \cdot \cos kx) \cos lz \\
 & + 8H_2O(\cos hx' \cdot \cos ky' + \cos hy' \cdot \cos kx') \cos lz']^2 \\
 & + [8O(\cos hx \cdot \cos ky + \cos hy \cdot \cos kx) \sin lz \\
 & + 8H_2O(\cos hx' \cdot \cos ky' + \cos hy' \cdot \cos kx') \sin lz']^2,
 \end{aligned}$$

where *S* is + if *h* and *k* are even,

S is — if *h* and *k* are odd,

Be is + if *l*/2 is even,

Be is — if *l*/2 is odd.

S is taken as S^{+6} , *Be* as Be^{+2} , and *O* and H_2O as O^{-2} from the curves of James and Brindley, at the value of $\sin \theta/\lambda$ for the plane under consideration.

7. Discussion of the Determined Structure.

The structure is composed of tetrahedral SO_4 groups and tetrahedral groups of 4 H_2O around *Be*. Each SO_4 group is equidistant from eight *Be* 4 (H_2O) groups situated nearly at the corners of a cube, and each *Be* 4 (H_2O) group is similarly situated with respect to eight SO_4 groups. Although our parameters make the *Be* 4 (H_2O) groups slightly larger than the SO_4 groups, our rough estimates of intensity do not prove this conclusively, as the *O* and H_2O *f*-values fall away too quickly. However it may be easily shown that the *Be* is at the centre of the water tetrahedron.

Putting it on any other available set of positions makes the intensity-fit very obviously worse. This is due to the comparatively slow fall off in the Be f -number.

Each water molecule touches an oxygen of two SO_4 groups, and each O touches a water molecule of two Be $4(H_2O)$ groups, as illustrated in fig. 6, which is a photograph of a model of the crystal viewed approximately perpendicularly to (110). The projection of the unit cell on (001) is shown by a white square on the base board of the model.



Fig. 6. Photograph of model of $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ showing tetrahedral groups of SO_4 (dark) and Be $4(H_2O)$.

The atomic distances are:

$$\begin{array}{ll} S-O = 1.5 \text{ \AA} & Be-H_2O = 1.65 \text{ \AA} \\ O-O = 2.6 \text{ \AA} & H_2O-H_2O = 2.75 \text{ \AA} \\ & O-H_2O = 2.6 \text{ \AA}, \end{array}$$

but these distances are subject to an uncertainty of probably .1 \AA .

The structure explains well the habit of the crystal. The observed faces $\{111\}$, $\{100\}$, and $\{010\}$ are the only simple planes which contain both the S and Be atoms. The absence of any distinct cleavage is also to be expected from the structure.

8. Summary.

A criticism is made of Schonefeld's proposed structure of $BeSO_4 \cdot 4 H_2O$, on account of the unusual SO_4 groups and atomic radii and bad intensity-fit. It was found that no structure based on D_{4h}^{18} gave good intensities and it is suggested that the crystal class is D_{2d} , not D_{4h} , and that the space-group is D_{2d}^{10} instead of D_{4h}^{18} . A structure based on D_{2d}^{10} is found to agree with X-ray intensities estimated from oscillating crystal photographs.

This structure consists of tetrahedral SO_4 groups and tetrahedral Be (H_2O) groups: the atomic radii are near those usually accepted, and the properties of the crystal are satisfactorily explained.

Our cordial thanks are due to Professor W. L. Bragg and his staff at Manchester, and also to Dr. R. W. Roberts of this Department.

References.

1. Fricke und Havestadt, Die Kristallstruktur von $BeSO_4 \cdot 4 H_2O$. Z. anorg. Ch. **170**, 35. 1928.
2. Schonefeld, Die Kristallstruktur von $Be SO_4 \cdot 4 H_2O$. Z. Krist. **78**, 16. 1931.
3. Ogg, Isomorphous Sulphates of K , NH_4 , Rb , and Cs . Phil. Mag. (7) **5**, 354. 1928.
4. James and Wood, Barytes, Celestine and Anglesite. Pr. Roy. Soc. (A) **109**, 598.
5. Dickson and Binks, The Crystalline Structure of Anhydrite. Phil. Mag. (7) **2**, 114. 1926.
6. Bradley, The Crystal Structure of $KLiSO_4$. Phil. Mag. (6) **59**, 1225. 1925.
7. James and Brindley, Some Numerical values of the Atomic Scattering Factor. Z. Krist. **78**, 470. 1931.
8. Bragg and West, Z. Krist. **69**, 120. 1928.
9. Groth, Chemische Krystallographie **2**, 411.
10. Bernal, Pr. Roy. Soc. (A) **118**, 117. 1926.
11. Cox and Shaw, Pr. Roy. Soc. (A) **127**, 71. 1931.
12. Astbury and Yardley, The Examination of the 230 Space-Groups by Homogeneous X-Rays. Phil. Trans. **224**, 221. 1924.
13. Wyckoff, The Theory of Space-Groups.

George Holt Physics Laboratory. University of Liverpool.

Received February 29th, 1932.

Orientierte Verwachsungen von Magnetkies und Pentlandit.

Von

H. Ehrenberg in Aachen.

(Mit 2 Textfiguren und 1 Tafel.)

Orientierte Verwachsungen von Magnetkies mit Bleiglanz, Pyrit, Markasit und Arsenkies sind seit langem bekannt (1). An Magnetkieskristallen von Miggiandone bei Pallanza (Piemont) konnten nunmehr auch gesetzmäßige Verwachsungen mit Pentlandit festgestellt werden, die um so mehr interessieren, als solche bisher aus strukturellen Gründen als nicht wahrscheinlich bezeichnet wurden (2).

Die Magnetkiese von Miggiandone (3 u. 4) treten mit Prehnit auf Kupferkies auf und gehören dem Bildungstyp der alpinen Kluftmineralien an. Prehnit ist in Kristallen mit dem bekannten fächerförmigen Habitus ausgebildet. Auf diesen sitzen als letzte Bildungen Magnetkieskristalle auf. Sie zeigen eine spitze hexagonale Pyramide, leicht tonnenförmig gewölbt und stark quergestreift, sowie die Basis, die mitunter etwas geknickt ist. Eine röntgenspektroskopische Untersuchung¹⁾ zeigte einen geringen Co-Gehalt, nachgewiesen mit den Linien $Co_{\alpha 1, 2, 3; \beta 1}$, und Spuren Ni. Auf Grund des Intensitätsverhältnisses der Linien wurde der Co-Gehalt auf etwa 0,5% geschätzt. Hiermit stimmen die Ergebnisse einer chemischen Analyse von C. Bodewig (5), die 0,63% Co ergab, gut überein. Eine der Basis anhaftende dünne Oxydationsschicht konnte durch kurzes Polieren ohne Mühe entfernt werden.

Auf der Basis des Magnetkieses liegen die orientiert verwachsenen Pentlanditkristalle. Die Feststellung als Pentlandit erfolgte erzmikroskopisch. Er ist an seiner Farbe ohne und mit Immersion, am Kontrast gegen Magnetkies, an seiner etwas geringeren Härte gegenüber diesem und an der Isotropie einwandfrei zu erkennen.

1) Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt danke ich an dieser Stelle bestens für die mir in seinem Institut gegebene Gelegenheit zur Ausführung der röntgenspektroskopischen Untersuchung.

Bemerkenswert ist zunächst, daß sich Pentlandit in dieser hydrothermalen Paragenese findet, da er bisher nur als magmatische Bildung bekannt war. Er besteht aus papierdünnen Kristallen, die in die Basis des Magnetkieses oberflächlich eingesenkt sind; durch geringes Abschleifen können sie vollständig entfernt werden. Innerhalb der Magnetkieskristalle zeigt ein Anschliff parallel c keine Pentlanditeinlagerungen. Eine Spaltbarkeit parallel (111) fehlt naturgemäß bei dieser Art des Auftretens.

Es sei noch hervorgehoben, daß der Magnetkies in Schliffen parallel c Einlagerungen von dünnen, langen Leisten zeigt, die parallel der Basis liegen und deren Natur noch zweifelhaft ist. Sie sind bei H. Schneiderhöhn, P. Ramdohr (6) in Abb. 58 von einem anderen Vorkommen wiedergegeben. Außerdem zeigt der Magnetkies in diesem Schliff einen Zerfall in mehrere große Individuen (etwa 3—4), die an der verschiedenen, wenn auch nur wenig voneinander abweichenden optischen Orientierung zu erkennen sind. Bemerkenswert ist, daß die langen Leisten an den Grenzen der Zerfallsindividuen deutliche Knicke mit einem Winkel von etwa 5° aufweisen. Dies läßt den Schluß zu, daß diese Leisten als Entmischungsprodukte noch unbekannter Zusammensetzung bei tieferen Temperaturen entstanden sind als der Zerfall des Magnetkieskristalles in mehrere Individuen.

Hier interessiert nun vor allem die Art der Verwachsung. Abb. 1 Tafel 10 gibt ein Bild der Basis des Magnetkies bei schwacher Vergrößerung. Die Pentlanditkristalle sind gleichmäßig über die Basis verteilt. Die Hauptwachstumsrichtungen sind dreizählige Skelettarme, die senkrecht auf der Kante der Prismen I. Stellung des Magnetkies stehen. Bei stärkerer Vergrößerung erkennt man, daß diese Skelette aus Einzelkristallen zusammengesetzt sind (vgl. Abb. 2, Taf. 10). Die Kanten der Einzelkristalle laufen den Kanten des Prismas I. Stellung parallel, stehen also senkrecht auf den Wachstumsrichtungen. Die Ausbildung im einzelnen

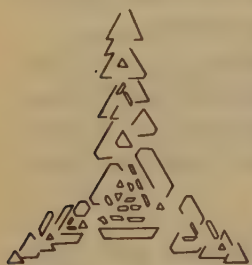


Fig. 1.

ist nun derart, daß die Einzelkristalle im Mittelpunkt des Sterns noch sechszählige Symmetrie zeigen (Schnitte \perp auf [111]), die durch Unterdrückung alternierender Flächen zu den Enden des Sternes hin vielfach in eine dreizählige Symmetrie übergeht, so daß die einzelnen Äste des Sternes wie die Zweige eines Tannenbaumes ausgebildet sind (vgl. Fig. 1). Da, wie weiter unten gezeigt ist, die dreizählige Achse des Pentlandit parallel der c -Richtung des Magnet-

kieses verläuft, fällt die Fläche (110) des Pentlandit mit der Fläche (10 $\bar{1}$ 0) des Magnetkies zusammen.

Nachdem Verfasser diese orientierten Verwachsungen festgestellt hatte, fand P. Ramdohr in einem Magnetkiesanschliff von Sudbury gleichfalls solche gesetzmäßigen Verwachsungen, wie sie in Abb. 3 (Taf. 10) wiedergegeben sind. Auch hier handelt es sich um skelettförmige zweigartige Formen, die sechszählige Symmetrie zeigen. Verwachsungen von Pentlandit mit Magnetkies in Vorkommen von Typus Sudbury waren schon länger bekannt. Es sind die flammen- und leistenförmigen, als Entmischungsprodukte gedeuteten Vorkommen, die bevorzugt an Spalt-rissen des Magnetkies ansetzen. Ihre Erkennung als orientierte Verwachsungen ist aber deshalb schwierig, weil bei der tafelförmigen Entwicklung und geringen Dicke der Entmischungskörperchen die Möglichkeit, geeignete Schnittlagen nach (111) von Pentlandit zu erhalten, äußerst gering sind. Es genügt schon eine Neigung der (111)-Ebene von nur wenigen Grad zur Schliffebene, um die Tafeln als »Flammen« erscheinen zu lassen.

Der umgekehrte Fall der orientierten Einlagerung von Magnetkies in Pentlandit konnte ebenfalls in einem Anschliff von der Creighton-Mine erkannt werden. Diese Einlagerungen sind auch schon bekannt, jedoch entzog sich die Feststellung ihrer Orientierung wegen der Kleinheit der Kristalle bisher der Beobachtung. Sie treten im Pentlandit überaus zahlreich auf und sind wohl die Ursache der leichten Verwitterung des Erzes, da sich der Magnetkies schnell in einen Melnikowit-Pyrit umwandelt und das Gefüge lockert.

Abb. 4 und 5 (Taf. 10) zeigen die Magnetkieskristalle in solcher Größe, daß ihre Orientierung zum Pentlandit feststellbar ist. Die Orientierung des einheitlichen Pentlanditkristalls in der Mitte des Bildes ergibt sich aus der Spaltbarkeit nach (111). Er liegt mit einer Oktaederfläche fast in der Schliffebene. Dieser Spaltbarkeit laufen die Flächen der eingelagerten Magnetkieskristalle parallel, wie die Abbildungen deutlich zeigen. Mehrere Magnetkieskristalle sind in der (111)-Richtung des Pentlandits hintereinander angeordnet. In Abb. 4 (Taf. 10), mit nur einem Nicol aufgenommen, ist der Reflexpleochroismus der Magnetkieskristalle an der Felderteilung und ihrer verschiedenen Helligkeit deutlich zu erkennen; es sind dies diejenigen, die parallel einer nicht in der Schliffebene liegenden Oktaederebene des Pentlandits eingeschaltet sind und mit ihrer *c*-Achse seitlich einschieben. Abb. 5 (Taf. 10) zeigt das gleiche Bild bei gekreuzten Nicols, wobei der Aufbau aus Einzelindividuen noch deutlicher erscheint.

Auf Grund der vorliegenden Beobachtungen besteht kein Zweifel, daß hier gesetzmäßige Verwachsungen vorliegen und daß die (111)-Ebene des Pentlandit mit der (0001)-Ebene des Magnetkies, die (110)-Ebene des ersteren mit der (1010)-Ebene des letzteren zusammenfällt.

J. W. Gruner (l. c.) untersuchte die Möglichkeiten solcher Verwachsungen und kam zu dem Schluß, daß sie auf Grund des Gitterbaues beider Mineralien unwahrscheinlich, wenn nicht unmöglich wären. Beide Strukturen sind von N. Alsén (7) bestimmt: Pentlandit (Raumgruppe O^3 bzw. O_h^5) mit $a_w = 10,02 \pm 0,07 \text{ \AA}$, Magnetkies ($NiAs$ -Typ) mit $a = 3,43 \text{ \AA}$, $c = 5,79 \text{ \AA}$. Da für orientierte Verwachsungen die dreizählige Achse des Pentlandit in Parallelstellung zur c -Achse des Magnetkieses in Frage kommt, sind die gegenseitigen Verhältnisse der Atomanordnung in diesen Richtungen zu untersuchen.

Die kürzesten Abstände Metall—Metall bei Pentlandit liegen in den (111)-Ebenen und betragen $3,54 \text{ \AA}$, weichen also von den gleichen Dimensionen des Magnetkieses in der (0001)-Ebene um nur 3,1%, bezogen auf die größere Dimension, ab. Bei den S - S -Abständen des Pentlandit gibt es zwei Arten, von denen die der Tetraederanordnung in den (111)-Ebenen dieselben Abstände wie die Metallatome haben. In der hierzu senkrechten Raumdiagonale treten identische S -Ebenen nach $\frac{1}{3}$ der Länge wieder auf. Diese Länge hat die gleiche Dimension wie die c -Achse des Magnetkieses $= 5,79 \text{ \AA}$. Die Übereinstimmung in den beiden Richtungen ist also sehr gut.

Die Metallebenen folgen in der dreizähligen Achse mit $2,89 \text{ \AA}$ Abstand aufeinander. Sie sind alle gleichmäßig dicht in hexagonal dichtester Anordnung mit dem oben genannten Abstand $Me—Me$ besetzt. In der Anordnung und Aufeinanderfolge stimmen sie genau mit denen von Magnetkies in der c -Richtung überein, da hier innerhalb der Elementarzelle nach $\frac{1}{2}c = 2,89 \text{ \AA}$ eine Me -Ebene folgt. Die Abweichung der Abstände $Me—Me$ innerhalb der Ebenen mit 3,1% liegt nach den heutigen Erfahrungen vollkommen innerhalb der Toleranz.

Die S -Ebenen des Pentlandit teilen sich in zwei Gruppen auf, wie sie schon bei J. W. Gruner (2) angegeben sind. Die Atombelastung Elementarzelle verhält sich wie 1 : 3 ($\frac{2}{3} + 1 = 3$ und $\frac{2}{3} + \frac{1}{2} + 5 = 9$). In der ersten Ebenengruppe (Symbol \triangle) betragen die Atomabstände $7,09 \text{ \AA}$, in der zweiten (Symbol \diamond) $3,54 \text{ \AA}$. Auf eine Ebene gebracht, würden die Atome hexagonal dichteste Anordnung ergeben (Art der Anordnung vgl. an einem Modell bzw. an den Figuren bei Gruner (2)). Jede dieser Ebenen tritt innerhalb von $\frac{1}{3}$ Raumdiagonale zweimal auf,

so daß die Gesamtbelastung dieser 4 *S*-Ebenen = 24 ist. Die Ebenen folgen mit 1,45 Å Abstand aufeinander.

Abweichend von den Angaben bei J. W. Gruner ist die Anordnung aller Ebenen in der (111)-Richtung folgende:

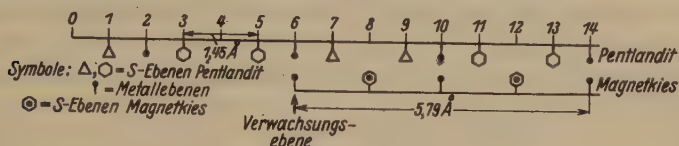


Fig. 2.

Im Magnetkies treten insgesamt zwei *S*-Ebenen in der Elementarzelle auf, die innerhalb eines mit den Pentlanditdimensionen äquivalenten Bereiches mit 12 Atomen ($\frac{6}{3} + \frac{6}{2} + 7$) besetzt sind. Die Gesamtbelastung ist also die gleiche bei beiden Mineralien, jedoch beim Pentlandit auf die doppelte Anzahl Ebenen verteilt.

Untersucht man die Möglichkeiten der Verwachsung der beiden Mineralien miteinander, so zeigt sich, daß diese an einer der *S*-Ebenen wegen der ungleichen Belastung im Pentlandit und der dadurch bewirkten Störung auf die benachbarten Metallebenen unwahrscheinlich ist. Anders ist es, wenn man eine Metallebene als Verwachsungsfläche annimmt. Da beide in gleicher Anordnung mit Atomen besetzt sind, können sie sich gegenseitig vollständig vertreten. Im Gegensatz zu der Annahme von Gruner herrscht auf beiden Seiten dieser gemeinsamen Metallebene ein Kräfteausgleich auf die angrenzenden *S*-Ebenen. Wird bei Pentlandit, wie in Fig. 2 angenommen, die auf eine Metallebene folgende Seite, die mit einer Δ -Ebene beginnt, durch Magnetkies ersetzt, so tritt an Stelle der Δ -*S*-Ebene des Pentlandit im Abstand von 0,73 Å eine \diamond -*S*-Ebene des Magnetkies im doppelten Abstand = 1,45 Å. Diese ist gegenüber der Δ -*S*-Ebene des Pentlandit viermal so dicht mit Atomen besetzt (3 : 12, vgl. oben). Der vierfach stärkere Einfluß dieser *S*-Ebene auf die Metallebene wird durch den doppelten Abstand ausgeglichen. Der Abstand *Me*—*S* von Pentlandit mit 2,17 Å wird durch den doppelten Ebenenabstand auf 2,45 Å vergrößert; dabei geht die Koordinationszahl von 4 auf 6 über. Besonders günstig für solche Verwachsungen scheint zu sein, daß die Lagen der *Me*-Ebenen des Magnetkies gegenüber denen von Pentlandit in keiner Weise geändert werden, wie Fig. 2 zeigt, so daß auch die Kräftewirkungen in zweiter Sphäre die gleichen bleiben. Die beiden *S*-Ebenen des Pentlandit zwischen je zwei *Me*-Ebenen werden bei Magnetkies auf eine Ebene mit gleicher Belastung reduziert. Günstigere

Möglichkeiten der Verwachsung beider Mineralien lassen sich nicht finden, keinesfalls in irgendeiner anderen Richtung des Pentlandit.

Die Tatsache, daß solche orientierten Verwachsungen bisher nicht gefunden wurden, hängt wohl mit dem im ersten Teil erwähnten Umstand zusammen, daß einerseits die Wahrscheinlichkeit, geeignete Schliff-lagen von entmischem Pentlandit in Anschliffen zu erhalten, sehr gering ist, andererseits Pentlandit als direkte Ausscheidung aus hydrothermalen Lösungen selten zu sein scheint.

Zusammenfassung.

Es werden orientierte Verwachsungen von Magnetkies und Pentlandit einmal als primäre Bildungen vom Typus alpiner Kluftmineralien, dann als Entmischungsprodukte vom Typus Sudbury beschrieben. Das Auftreten von Pentlandit im ersten Typus ist neu.

Die dreizählige Achse des Pentlandit verläuft der *c*-Achse des Magnetkies parallel, die (110)-Fläche des Pentlandit liegt in der (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene von Magnetkies. Auf Grund der Strukturen werden die Möglichkeiten gemeinsamer Gitterebenen untersucht und die Metallebenen als die wahrscheinlichsten Verwachsungsflächen festgestellt, wobei der Kräfteausgleich auf die benachbarten *S*-Ebenen beiden Mineralien genügt.

Literatur.

1. O. Mügge, N. Jb. Min. **16**, 335. 1903.
2. J. W. Gruner, Am. Min. **14**, 235. 1929.
3. G. vom Rath, Niederrh. Ges. Bonn, 4. Juni 1862, 159.
4. P. Groth, Min.-Samml. Straßburg 1878, 45.
5. C. Bodewig, Z. Kryst. **7**, 179. 1883.
6. H. Schneiderhöhn, P. Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie, II. Bd. Berlin 1931.
7. N. Alsén, Geol. Förr. Förrh. Stockholm **47**, 19. 1925.
8. J. W. Gruner, Am. Min. **14**, 477. 1929.
9. Van der Veen, Minerography and Ore Deposition 1925, 41, Fig. 16.
10. W. H. Newhouse, Econ. Geol. **22**, 288. 1927.

Erklärung zu Tafel 10.

Abb. 1. Magnetkies von Miggiandone bei Pallanza. V. = 25 : 1.

Blick auf die Basis des Magnetkies. Auf ihr liegen gleichmäßig verteilt Pentlanditkristalle (weiß) in dreizähligen Wachstumsrichtungen, die senkrecht auf den (10 $\bar{1}$ 0)-Ebenen des Magnetkies stehen.

Abb. 2. Wie Fig. 1; V. = 300 : 1.

Die Pentlanditsterne bestehen aus Einzelkristallen, deren (110)-Flächen mit den (10 $\bar{1}$ 0)-Flächen des Magnetkies parallel verlaufen, also senkrecht auf den Wachstumsrichtungen stehen. (Weitere Einzelheiten vgl. im Text.)

Abb. 3. Pentlandit, Sudbury (Canada). $V. = 300:1$.

Parallel der Basis des Magnetkies (grau) liegt eine Entmischung von Pentlandit, die skelettförmig mit sechszähliger Symmetrie orientiert in dem Magnetkies eingelagert ist.

Abb. 4. Magnetkies in Pentlandit, Creighton-Mine, Sudbury (Canada). $V. = 280:1$.

Ein einheitlicher Pentlanditkristall (hellgrau) liegt mit (111) fast in der Schliffebene. Deutliche Spaltbarkeit nach dem Oktaeder. Nach diesem sind Magnetkieskristalle mit hexagonalen Umrissen orientiert eingelagert. Der Aufbau aus Subindividuen ist am Reflexpleochroismus an den Kristallen zu erkennen, die einer schräg austretenden Oktaederfläche parallel eingelagert sind. Im oberen Teil des Bildes Kupferkies.

Abb. 5. Wie Abb. 4, jedoch bei $+N$; $V. = 280:1$.

Durch verschieden starke Polarisierungseffekte tritt der Aufbau der Magnetkieskristalle aus Subindividuen deutlich hervor.

Aachen, den 1. März 1932.

Mineralogisches Institut der Technischen Hochschule.

Eingegangen den 5. März 1932.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Bemerkungen über die Strukturbestimmung mittels Weissenbergaufnahmen.

Von F. Halla.

(Mit 3 Textfiguren.)

Den Drehkristallaufnahmen, die, wie üblich, zur Ermittlung des Elementarkörpers dienen, lassen sich — bei unveränderter Kristalljustierung am Goniometerkopf — zweckmäßigerweise unmittelbar Weissenberg-Aufnahmen¹⁾ (im folgenden mit »WA« gekürzt) anschließen; bei Ausschluß sekundärer Komplikationen genügen im allgemeinsten Falle (rhombisches System) deren drei, um die zur Raumgruppenbestimmung erforderliche Flächenstatistik beizubringen. Dabei brauchen die Drehkristallaufnahmen nicht einmal indiziert zu werden, da nur die Schichtlinienabstände interessieren. Die WA sind nach dem Verfahren von W. Schneider²⁾ in kürzester Zeit ausgewertet. Gewöhnlich wird man sogar auf die zur Suche nach Zentrierungen verwendeten Drehkristallaufnahmen verzichten können, da die durch die Translationsgruppe bedingten Auslöschungen schon aus den WA zu ersehen sind. Diese Vorgangsweise stellt zur Zeit wohl den raschesten Weg der Raumgruppenbestimmung dar.

Im nachstehenden soll auf zwei weitere Möglichkeiten hingewiesen werden, welche die WA bietet.

I. Parameterbestimmung.

Durch Anwendung eines Prinzips, das man das der »zusätzlichen Streuamplitude« nennen könnte, konnte W. Hofmann³⁾ ohne absolute Intensitätsmessung die Parameter selbst komplizierterer Strukturen bestimmen, wenn von diesen mindestens zwei isomorphe Vertreter, die sich nur durch atomare Substitution unterscheiden, für die Untersuchung zur Verfügung standen. Das Verfahren muß sich meist auf Fälle beschränken, in denen das austauschbare Atom Punktlagen o. F. einnimmt und das Vorzeichen der Streuamplitude sohin von vornherein feststeht.

Ein ähnlicher Gedankengang ist anwendbar, wenn zwar nicht diese Bedingung erfüllt ist, aber die beiden isomorphen Stoffe (die wir im folgenden durch einen vorangestellten obern Index 1 und 2 unterscheiden) gemeinsame Auslöschungen besitzen. Bezeichnen wir mit einem nachgestellten obern Index s Größen, die sich auf das austauschbare Atom beziehen, während bei den auf gemeinsame Atome bezüglichen Größen ein solcher Index wegbleibt, bedeute ferner ein unterer Index i, j eine bestimmte Atomgruppe unter den austauschbaren bzw. gemeinsamen Atomen (bzw. die Punktlage, die von

1) K. Weissenberg, Z. Physik. **23**, 229. 1924; J. Böhm, ebenda **39**, 557. 1926.

2) W. Schneider, Z. Krist. **69**, 41. 1929.

3) W. Hofmann, Z. Krist. **78**, 279. 1931.

dieser Atomgruppe besetzt wird), dann gilt für die Strukturamplitude einer solchen gemeinsam ausgelöschten Interferenz (HKL):

$$0 = \sum_i {}^1\psi_i^S {}^1f_i^S ({}^1x_i^S, {}^1y_i^S, {}^1z_i^S; H, K, L) + \sum_j {}^2\psi_j {}^2f_j ({}^2x_j, {}^2y_j, {}^2z_j; H, K, L) \equiv {}^1A + {}^1B \\ = {}^2A + {}^2B \equiv \sum_i {}^2\psi_i^S {}^2f_i^S ({}^2x_i^S, {}^2y_i^S, {}^2z_i^S; H, K, L) + \sum_j {}^2\psi_j {}^2f_j ({}^2x_j, {}^2y_j, {}^2z_j; H, K, L) \quad (1),$$

wobei A und B die Summationsglieder in abgekürzter Schreibweise, ψ^S und ψ_j die Atomformfaktoren, x, y, z die Parameter der Punktlagen bedeuten.

Wegen der Isomorphie werden nun die Funktionen 1f und 2f , ebenso die Parameterwerte identisch (${}^1x = {}^2x$ usw.), also gilt

$${}^1B = {}^2B$$

und (1) geht über in

$${}^1A - {}^2A = {}^1B - {}^2B = 0 \dots \dots \dots (2)$$

Wegen der Verschiedenheit von ${}^1\psi^S$ und ${}^2\psi^S$ kann dies nur erfüllt sein, wenn

$$\sum_i f_i^S (x_i^S, y_i^S, z_i^S; H, K, L) = 0. \quad (3)$$

Simultan gilt

$$\sum_j f_j (x_j, y_j, z_j; H, K, L) = 0. \quad (3')$$

Die Gl. (3) und (3') stellen homogene Gleichungen zwischen e -Potenzen bzw., nach Sonderung der reellen und imaginären Anteile, homogene trigonometrische Gleichungen dar, die nach x, y, z aufzulösen sind. Wie man sieht, sind die zu den Gl. (1) bis (3') führenden Überlegungen nicht einmal an das Vorhandensein von gemeinsamen Auslöschungen, sondern nur an das von Interferenzen gleicher Intensität gebunden¹⁾. Die Auswahl solcher Reflexe aus zwei an beiden Stoffen erhaltenen Aufnahmen ist aber erschwert durch die Verschiedenheit der Expositions- (bei photographischer Registrierung), der Absorptions- und Extinktionsverhältnisse. Von dieser Abhängigkeit macht man sich frei, wenn man sich auf Auslöschungen beschränkt. Dabei braucht die Auslöschung natürlich nicht absolut zu sein (wie sie es ja auch nie ist); denn die Funktionen f sind bei höheren Ordnungen (bzw. hoch indizierten Interferenzen) so rasch veränderlich, daß eine angenäherte Auslöschung für eine tatsächliche genommen werden kann. Dieser Vorteil schlägt aber bei ungenügender Isomorphie in sein Gegenteil um, da dann die Abweichungen der Parameter voneinander sich außerordentlich fühlbar und die Bestimmung unsicher machen.

Für die Aufsuchung gemeinsamer Auslöschungen ist nun die WA durch ihre vorzügliche Übersichtlichkeit (gegenüber der Drehkristallaufnahme) die geeignetste Unterlage, sei es, daß man die Übereinstimmung in der Umzeichnung, oder noch einfacher, durch Übereinanderlegen analoger Aufnahmen prüft, wobei das Ausfallen der betreffenden Interferenzen in den regelmäßig ausgezeichneten Zonenkurven besonders in die Augen springt. Man wird natürlich solche Interferenzen wählen, deren Ausfallen durch den Kontrast zu gut geschwärzten Nachbarflecken gesichert ist und Gebiete allgemeiner Schwächung meiden.

1) Wenn man von dem kaum wahrscheinlichen Spezialfalle ${}^1A + {}^1B = -({}^2A + {}^2B)$ absieht, der eine Beziehung zwischen den geometrischen Strukturamplituden und den Streufaktoren bedingen würde.

Zu den Einschränkungen, die die Verwendbarkeit der Methode beeinträchtigen und von denen wir bisher das Auftreten einer komplexen Strukturamplitude erwähnt haben, tritt noch die Tatsache, daß die Rechnungen sehr unübersichtlich werden, wenn von dem Substitutionsatom mehr als zwei Punktlagen m. F. besetzt werden. Schließlich ist es vorteilhaft, wenn unter den gemeinsamen Auslöschungen irgendeine Ordnung eines Pinakoides ist.

Im nachstehenden sei die Methode auf das Beispiel des Diphenyl-Disulfids und Diselenids¹⁾ angewendet, zwei Stoffe, deren Isomorphie eine sehr weitgehende ist, indem die Abweichungen der Kantenlängen des Elementarkörpers vom Mittel nur unter 0,5% betragen.

Die beiden Substanzen gehören der Raumgruppe V^4 an; die 8 S- bzw. Se-Atome besetzen zwei allgemeine vierzählige Punktlagen²⁾, deren komplexe (geometrische) Strukturamplitude lautet:

$$S.A. = e^{2\pi i(hx + ky + lz)} + (-1)^{h+l} e^{2\pi i(-hx - ky + lz)} \\ + (-1)^{k+l} e^{2\pi i(-hx + ky - lz)} + (-1)^{h+k} e^{2\pi i(hx + ky - lz)}.$$

Dieser Ausdruck ist für die gemeinsam ausgelöschten Interferenzen (hkl) zu spezialisieren; die Summe zweier solcher Ausdrücke (für beide Punktlagen) ist dann $\sum_i f_i^S = 0$, also für die gemeinsame Auslöschung von (520)

beispielsweise (unter Weglassung des unwesentlichen Faktors 4):

$$\cos 2\pi 5x \cdot \sin 2\pi 2y + \cos 2\pi 5x' \cdot \sin 2\pi 2y' = 0.$$

Mehr oder weniger vollkommen sind die Auslöschungen bei

$$(40.0.0), (10.2.0), (520), (17.1.0), (403), (503), (703), (40.0.2), (40.1.1), \\ (40.4.1), (14.2.1), (12.4.1), (822), (40.2.2), (12.2.2), (342), (032), (052)^3).$$

Eine elementare algebraische Lösung eines solchen u. U. überbestimmten Systems von Gleichungen höheren Grades mit 6 Unbekannten ist nicht möglich. Doch kann man Parameter mittels der entsprechenden Determinanten eliminieren, etwa aus den reellen und den imaginären Anteilen von (822) und (40.2.2), von denen wir nur die ersteren ausschreiben:

$$\cos 2\pi 8x \cdot \cos 2\pi 2y \cdot \cos 2\pi 2z + \cos 2\pi 8x' \cdot \cos 2\pi 2y' \cdot \cos 2\pi 2z' = \theta \\ \cos 2\pi 10x \cdot \cos 2\pi 2y \cdot \cos 2\pi 2z + \cos 2\pi 10x' \cdot \cos 2\pi 2y' \cdot \cos 2\pi 2z' = \theta$$

Drückt man in den beiden resultierenden Determinanten

$$\begin{vmatrix} \cos 2\pi 8x & \cos 2\pi 8x' \\ \cos 2\pi 10x & \cos 2\pi 10x' \end{vmatrix} = \theta \quad \text{und} \quad \begin{vmatrix} \sin 2\pi 8x & \sin 2\pi 8x' \\ \sin 2\pi 10x & \sin 2\pi 10x' \end{vmatrix} = \theta$$

noch $8x$ durch $(10 - 2)x$ aus, so erhält man

$$\cos 2\pi 2x - \cos 2\pi 2x' = \theta,$$

was besagt, daß $x' = x, \bar{x}, x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ Lösungen sind. Sie haben untereinander den Zusammenhang, der durch das Quadrupel der allgemeinen Punktlage in V^4 gefordert wird.

1) Die Arbeit erscheint demnächst in der Z. physikal. Ch.

2) R. W. G. Wyckoff, The analytical expression etc., S. 57.

3) Gewonnen aus WAA des Äquators, der I. und II. Schichtlinie um [001] als bequemste Drehachse (keine Neujustierung!).

Damit folgt aus (10.0.0)

$$\cos 2\pi 10x = \cos 2\pi 10x' = \theta \text{ bzw. } x = \frac{u}{40}, x' = \frac{u'}{40}.$$

Solches in die übrigen Auslöschungsbedingungen einführend, erhält man im allgemeinen Produkte, etwa der Form:

$$(822): \quad \begin{aligned} \cos 2y (\cos 2z \pm \cos 2z') &= \theta \\ \sin 2y (\sin 2z \pm \sin 2z') &= \theta \end{aligned}$$

und hat dann den Möglichkeiten, die sich durch Nullsetzung eines der Faktoren oder durch das zweifelhafte Vorzeichen ergeben, gesondert nachzugehen.

Statt der exakten Auflösung der Gleichungen eröffnet sich manchmal folgender bequemer und genauer Weg einer Auswertung der Parameter durch Zahlenkongruenzen, der hier an einem mit dem obigen nicht zusammenhängenden Beispiel ausgeführt sei:

Wir hätten erhalten:

einerseits $\cos 2\pi 10x = 0$, andererseits $\sin 2\pi 7x = 0$. Hieraus folgt $2\pi 10x = u\pi/2$ (u ungerade); $2\pi 7x = m\pi$ (m ganze Zahl) und weiter $x = u/40$; $x = m/14$. Wir haben sonach die den beiden Zahlenreihen gemeinsamen Werte herauszusuchen; die beste Übereinstimmung wäre bei $3/40 = 0,0750 \sim 1/14 = 0,0714$.

Eine eindeutige Zuordnung der Lösungen für x, y, z zueinander ist auf rechnerischem Wege mangels geeigneter weiterer Auslöschungen nicht zu erzielen. Hier, wie in ähnlichen Fällen, führt die Hinzunahme einer plausibeln Hilfhypothese über Raumerfüllung, Atomradien u. dgl. zur gewünschten Einschränkung.

Man erhält so schließlich

$$x = \frac{u}{40}, \quad y = \frac{u_1}{8}, \quad z = \theta$$

$$x' = -\frac{u}{40}, \quad y' = -\frac{u_1}{8}, \quad z' = \theta,$$

wobei $u = u_1 = 1$ aus Raumerfüllungsgründen am plausibelsten sind.

Eine Prüfung der Parameterwerte an dem Intensitätengang der übrigen nicht verschwindenden Reflexe ist in diesem Stadium der Auswertung nicht möglich, da die Streuung von 6 C-Atomen maximal fast denselben Wert annehmen kann, wie die des darauf entfallenden Se-Atoms, so daß die C-Atome nicht vernachlässigt werden dürfen. Man erkennt dies schon daran, daß eine Interferenz, die beim Sulfid stark ist, beim Selenid schwach auftreten kann und umgekehrt. Bei der Auswahl der für die Rechnung in Aussicht genommenen Auslöschungen ist eine gewisse Vorsicht am Platze.

II. Erkennen von Zwillingsbildung.

Zwillingsbildung besteht bekanntlich darin, daß längs einer und derselben gemeinsamen Gitterebene zwei gleiche, aber verschieden orientierte Raumgitterpartien so zusammenhängen, daß die eine gegen die andere um eine Achse normal zur gemeinsamen Ebene um 180° verdreht erscheint. Im rezi-

proken Gitter findet dies seinen Ausdruck darin, daß beide Gitterpartien den die Zwillingssebene repräsentierenden Gitterpunkt gemeinsam haben und zwar nicht nur in erster, sondern in allen Ordnungen, d. h. die beiden rezi-



Fig. 4. Weissenberg-Aufnahme von Dibenzylidisenid um $[040]$ -Äquator, Zwillingskristall.

proken Gitterpartien hängen längs eines Fahrstrahls im reziproken Gitter zusammen, der, als Normale zur Zwillingssebene, gleichzeitig die Zwillingsachse darstellt.

Fig. 1 stellt eine Äquator-WA um [010] von Dibenzylselenid dar, Fig. 2 deren Umzeichnung zu einer Netzebene des reziproken Gitters nach dem Verfahren von W. Schneider (l. c.).

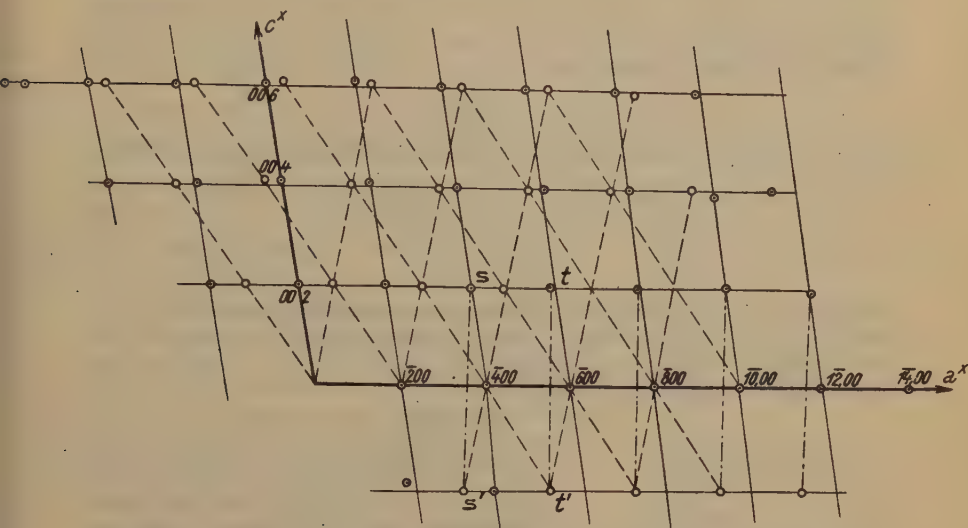


Fig. 2. Ebene (010)* des reziproken Gitters als Umzeichnung von Fig. 1.

Legende: Die mit \odot bezeichneten Punkte gehören dem einen Teilgitter, die mit \circ bezeichneten dem dazu in Zwillingstellung befindlichen an. Zwillingsebene (100).

Da sich die Zwillingssachse in der Zeichnungsebene befindet, kommt die Umklappung des einen Teilgitters des Zwillings in das andere dadurch zum Ausdruck, daß das eine Parallelogrammnetz aus dem andern durch Spiegelung an der Zwillingssachse a^* hervorgeht, wie aus der Zusammengehörigkeit der Punkte $s, s'; t, t'$ usw. zu ersehen ist.

Steht im allgemeinen Falle die Drehachse schief zur Zwillingssachse, so daß diese außerhalb der Umzeichnungsnetzebene des reziproken Gitters liegt, dann treten zwei Netze mit voneinander abweichenden Parallelogrammen auf, die miteinander in einem Punkte zusammenhängen, wenn der Repräsentationspunkt der Zwillingsebene in der Umzeichnungsebene liegt.

Anhang.

Bemerkung über die Auswertung höherer Schichtlinien.

Bei Aufnahmen von Schichtlinien mit einer von 0 verschiedenen Ordnungsnummer um eine Drehachse DD_1 , die keine Netzebenennormale ist, ist zu berücksichtigen, daß der Ursprung D_1 des Umzeichnungsdiagramms nach W. Schneider¹⁾ (der betreffenden Netzebene des reziproken Gitters)

1) W. Schneider, l. c.; die Bezeichnungen sind beibehalten.

hat den Index (100), weil $a'^{\times} = \lambda/d_{(100)}$. Geht man von diesem Punkt aus in der Richtung c'^{\times} um einen Schritt weiter, so gelangt man, wegen $c'^{\times} = \lambda/d_{(1\bar{1}0)}$ nach (210) bzw. nach (010) (in der entgegengesetzten Richtung) usw. Hätte man, was ja freisteht, für c' irgendeine andere Translation der Ebene (001) gewählt, so hätte sich eine andere reziproke Achse a''^{\times} ergeben, aber auch ein anderer Punkt P'' , so daß natürlich hierdurch keine Vieldeutigkeit zustandekommen kann, wie dies ja von vornherein feststeht.

Zusammenfassung.

1. Eine Methode zur Parameterbestimmung bei Strukturen, die in Form zweier oder mehrerer isomorpher Repräsentanten vorliegen, wird an dem Beispiel des Diphenylsulfids bzw. Diselenids erörtert.

2. Es wird gezeigt, wie sich Zwillingsbildung im Weissenberg-Diagramm zu erkennen gibt.

3. Die Bestimmung des Nullpunkts in der Umzeichnung von Weissenberg-Aufnahmen höherer Schichtlinien wird erörtert.

Wien, im Februar 1932, Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule.

Eingegangen den 27. Februar 1932.

Nachtrag zu meiner Arbeit: »Die Struktur der Tutttonschen Salze«.

Von Wilhelm Hofmann in Leipzig.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig Nr. 315.

Auf S. 288 der obigen Arbeit¹⁾ sind die von mir im Rahmen der Strukturbestimmung an sieben Salzen gemessenen Gitterkonstanten mit den aus den topischen Parametern Tutttons gemäß der Beziehung $a_i = a_{\text{top.}} \sqrt[3]{\frac{n}{N}}$ berechneten Perioden verglichen²⁾. Herr Dr. F. Weibke, Technische Hochschule Hannover, hatte die Freundlichkeit, mich darauf hinzuweisen, daß die Daten Tutttons, die ich den Berechnungen zugrunde legte, mit veralteten Molekulargewichten berechnet sind. Die Berechnung der Gitterkonstanten entsprechend modernen Atomgewichten geschieht durch Multiplikation der dort angegebenen Werte mit dem Faktor $\sqrt[3]{\frac{\Sigma}{\Sigma'}}$, wo Σ' das den

1) Z. Krist. 78, 279. 1931.

2) Bei der für $(\text{NH}_4)\text{Mg}$ -selenat angegebenen Abweichung von a_0 und c_0 war das Vorzeichen umzukehren. Die mittlere Abweichung betrug daher $-0,15\%$ statt $-0,20\%$.

verwendeten topischen Parametern zugrunde liegende Molekulargewicht¹⁾, Σ das neuere Molekulargewicht bedeutet. Führt man die Umrechnung der Gitterkonstanten (Tabelle IV, Reihe 4—6 der obigen Arbeit) entsprechend der angegebenen Formel auf der Grundlage der »Praktischen Atomgewichte 1930« der Deutschen Atomgewichtskommission durch, dann erhält man folgendes Ergebnis:

	$(NH_4)Mg-S.$	$(NH_4)Zn-S.$	$(NH_4)Cd-S.$	$(NH_4)Fe-S.$	$KMg-S.$	$TiMg-S.$	$(NH_4)Mg-Se.$
$a_0 \pm 0,02$	9,28 Å	9,205 Å	9,35 Å	9,28 Å	9,04 Å	9,22 Å	9,42 Å
$b_0 \pm 0,025$	12,57	12,475	12,705	12,57	12,24	12,42	12,72
$c_0 \pm 0,015$	6,20	6,225	6,27	6,22	6,095	6,185	6,30
ber. n.	a_0 9,304	9,204	9,381	9,270	9,063	9,217	9,450
Tut-	b_0 12,572	12,491	12,739	12,565	12,226	12,386	12,736
ton	c_0 6,183	6,242	6,282	6,232	6,105	6,193	6,325
Abwei-	0,25	0	0,35	—0,40	0,25	—0,05	0,30
chungen	0	0,15	0,25	—0,05	—0,40	—0,25	0,15
in %	—0,25	0,25	0,20	0,20	0,15	0,15	0,40
Mol.-Gew.	360,61	401,67	448,70	392,13	402,74	733,31	454,89

Die Übereinstimmung der röntgenographisch bestimmten (Reihe 1—3) mit den unter Zugrundelegung moderner Molekulargewichte (letzte Reihe) berechneten Gitterkonstanten (Reihe 4—6) ist nunmehr besser, da deren maximale Abweichung nur noch 0,4%, das Mittel sämtlicher Abweichungen 0,1% beträgt.

Eingegangen den 15. Februar 1932.

1) Dieses ist in den entsprechenden Originalarbeiten Tuttons angegeben. Für KMg -Sulfat wurde es aus Molekularvolumen und Dichte (Pr. Roy. Soc. (A) 118, 367. 1928) zurückberechnet, ebenso für $(NH_4)Cd$ -Sulfat (Z. Krist. 58, 40. 1923; Dichte nach Tutton, zitiert in Gmelin-Kraut).

Spinel structures: with and without variate atom equipoints.

By

Tom. F. W. Barth and E. Posnjak.

(With 15 figures.)

Introduction. The determination of the crystal structure of spinels by W. H. Bragg,¹⁾ and independently by S. Nishikawa,²⁾ was one of the very early accomplishments of crystal analysis. In both cases the work was based on the study of spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$) and magnetite ($FeO \cdot Fe_2O_3$). Since that time a large number of compounds of the general formula XY_2O_4 , both minerals and synthetic products, have been examined, and stand on record³⁾ as having the accepted spinel structure. In most cases, however, no attempt had been made to prove by intensity calculations the correctness of this statement.

In view of some discrepancies of the spinel structure with certain general results of crystal analysis, especially the fact that the law of constant atomic radii seemed to be violated, an examination of this question was undertaken by the present authors, and it was found⁴⁾ that in the cases of $MgO \cdot Fe_2O_3$ and $MgO \cdot Ga_2O_3$, which unquestionably are spinels, the intensity of X-ray diffractions could not be reconciled with the accepted atomic arrangement of the spinel structure. The paper just referred to was a preliminary statement of our findings. It was obvious to us that "it appeared possible to get interatomic distances that lead to more reasonable radii for the cations" (op. cit.) by choosing special

1) W. H. Bragg, *Phil. Mag.* **30**, 305. 1915. —

2) S. Nishikawa, *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo* **8**, 199. 1915.

3) See *Strukturbericht, Z. Krist. Ergänzungsband* 1931.

Later papers: Hendricks and Albrecht, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **69**, 2149. 1928; Natta and Passerini, *Gazz.* **59**, 280. 1929; Passerini, *R. Acc. Nat. Linc.* **9**, 338. 1929; *Gazz.* **60**, 389. 1930; Holgersson, *Z. anorg. Ch.* **192**, 123. 1930; Taylor, *Z. physikal. Ch. (B)* **9**, 241. 1930; Buschendorf, *Z. physikal. Ch. (B)* **14**, 297. 1931; Clark, Ally, and Badger, *Am. J. Sci.* **22**, 539. 1931, and others.

4) T. F. W. Barth and E. Posnjak, The spinel structure: an example of variate atom equipoints, *J. Wash. Acad. Sci.* **21**, 255. 1931.

values for the parameter determining the positions of the 32 oxygen ions, but it was equally obvious that no such adjustment of the parameter could possibly result in a better agreement between observed and calculated intensities of magnesium ferrite and magnesium galliate. For this reason it was not necessary to go through a complete intensity computation, which is very tedious.

In order to account correctly for the observed intensities in the spinels $MgO \cdot Fe_2O_3$ and $MgO \cdot Ga_2O_3$ it was necessary to assume that the 16 equivalent positions (16c) of the unit cell of the spinel structure are not occupied by chemically equivalent ions. Instead of having the "spinel arrangement" with magnesium in 8f and iron (or gallium) in 16c, it was found that 8 iron (or gallium) ions must occupy positions 8f, and that 8 iron (or gallium) ions + 8 magnesium ions must occupy positions 16c.

Since then we have continued the study of spinels, and found an additional number of spinels with variate atom equipoints.¹⁾ For the present paper computations showing the effect of the parameter value u on the intensities of the X-ray reflections from the more important planes have been carried out and the calculations based on the atomic F -values.²⁾

Studies of spinel structures. The atomic arrangement of the following spinels has been investigated: $MgO \cdot Fe_2O_3$, $MgO \cdot Ga_2O_3$, $MgO \cdot In_2O_3$, $2MgO \cdot TiO_2$, $2FeO \cdot TiO_2$, $2ZnO \cdot SnO_2$, $MnO \cdot Al_2O_3$, $CoO \cdot Al_2O_3$, $NiO \cdot Al_2O_3$, $ZnO \cdot Al_2O_3$, and $MgO \cdot Al_2O_3$. In table I are given in separate columns the calculated intensities of the possible X-ray reflections from six of these spinels under the assumption of (I) a "normal" arrangement which is expressed by writing the chemical formula as XY_2O_4 , and (II) an arrangement with variate atom equipoints which finds expression by writing $YXYO_4$; in both cases the calculations are based on the assumption of the parameter value $u = 135^\circ = 0.375a$. For comparison the column containing the observed intensities for each compound is placed between the calculated values. In view of the

1) In our preliminary paper (op. cit.) we had proposed for convenience to call a unit cell in which structurally equivalent positions are occupied by different atoms a cell with variate atom equipoints.

2) The F -values were taken from the following sources: Ni from R. W. G. Wyckoff, *Physic. Rev.* **35**, 583. 1930; Ti from, R. W. James and G. W. Brindley, *Phil. Mag.* **12**, 84. 1934; Fe , Mg , Al , and O from W. L. Bragg and J. West, *Z. Krist.* **69**, 118. 1929. Values for the other elements, Sn , In , Ga , and Zn , were found by interpolation.

Table I (Continuation).

	Magnesium titanate			Ferrous titanate			Zinc stannate		
	I	Obs.	II	I	Obs.	II	I	Obs.	II
111	0.2	5	1.8	1.6	0.5	0.2	0.5	3	1.2
220	6.6	3	2.4	2.2	5	3.7	4.5	3	1.9
113	17.7	10	15.4	13.6	10+	14.3	14.0	10+	12.5
222	0.5	—	0.0	0.9	1	0.5	1.1	5	2.5
400	5.0	7	11.2	5.3	4	3.7	0.9	6	3.5
133	0.1	—	0.8	0.5	—	0.1	0.4	1	0.7
224	4.9	2	1.6	1.6	2	2.1	3.9	3	1.6
333 }									
115 }	9.4	7	8.2	7.2	7	7.6	8.4	7	7.5
440	18.7	8	18.7	9.2	8	9.2	10.7	8	10.7
135	0.1	2	0.9	6.2	—	0.1	0.0	1	0.7
260	2.6	1	0.8	0.9	1	1.6	2.2	1	0.9
335	4.0	3	3.4	3.2	3	3.5	3.8	3	3.4
226	0.0	—	0.7	1.7	—	1.2	1.6	3	3.3
444	0.7	2	2.3	1.5	1	0.9	0.2	2	1.2
155 }									
117 }	0.1	1	0.5	0.4	—	0.1	0.0	0.5	0.5
246	3.4	1	1.1	1.2	1	1.9	3.2	1	1.2
355 }									
137 }	7.0	3	6.0	6.2	4	6.6	7.6	5	6.5
800	3.0	2	3.0	2.3	1	2.3	2.0	3	2.0
337	0.0	—	0.2	0.1	—	0.0	0.0	—	0.2
660 }									
228 }	1.7	0.5	0.5	0.6	0.5	0.8	1.5	0.5—	0.5
555 }									
157 }	4.1	2	3.5	3.5	2	3.7	0.4	4	3.4
266	0.1	—	0.6	1.2	—	0.9	0.7	2	2.6
466	0.9	1	0.2	0.3	—	0.5	0.7	—	0.2
139	2.6	2	2.2	2.3	1	2.5	2.6	2	2.3
a_0	8.41 ± 0.01			8.50 ± 0.01			8.61 ± 0.01		

arbitrarily selected parameter value these data can give only a general indication of the correspondence of the observed intensities with either the normal structure, or the one containing variate atom equipoints. To make the final decision regarding the true arrangement, it is necessary to examine the changes which the intensities may undergo, and select by comparison with experimental evidence the best parameter value for each substance. This was done, and the data are presented below separately for each compound.

Magnesium ferrite ($MgO \cdot Fe_2O_3$). The intensities of a number of reflections from faces with relatively large spacings (which are most sensitive to changes in the parameter value) have been calculated for various values of u , both for arrangement $MgFe_2O_4$, and for arrangement $FeMgFeO_4$. These values were plotted separately for each arrangement against the corresponding u values. The curves thus obtained for each reflection are given in figs. 1 and 2. On the right-hand side of each diagram is shown on a relative scale the actual observed intensity of these reflections. An examination of fig. 1 will show conclusively that the normal arrangement $MgFe_2O_4$ cannot be the correct one, as it is obviously impossible to obtain an agreement between observed and calculated intensities regardless of any value of the parameter u . On the other hand, fig. 2 shows clearly that the observed intensities agree remarkably well with the computations based on the arrangement with variate atom equipoints, and that the best parameter value is somewhat greater than 135° ; the value that should be assigned to the parameter is $u = 140^\circ \pm 2^\circ (= 0.390 \pm 0.006 \text{ a})$. With this parameter value a still better agreement between observed and calculated intensities would be obtained than that listed in table I where throughout, for the purpose of general comparison, the value 0.375 a was used. These computations therefore confirm our preliminary statement, and prove conclusively the existence of variate atom equipoints in the magnesium ferrite spinel.

Magnesium galliate ($MgO \cdot Ga_2O_3$). From table I the general agreement with the structural arrangement containing variate atom equipoints ($GaMgGaO_4$) will be noticed. The intensity computations of a number of reflections for various parameter values of u in arrangements $MgGa_2O_4$ and $GaMgGaO_4$, are presented in figs. 3 and 4. These make it very clear that for the formerly accepted spinel structure ($MgGa_2O_4$) no parameter value can be found which would in any degree account for the observed intensities, while again the arrangement with variate atom equipoints results in excellent agreement. From fig. 4 it is seen that the best parameter value is $u = 141^\circ \pm 2^\circ (= 0.392 \pm 0.006 \text{ a})$.

Magnesium indiate ($MgO \cdot In_2O_3$). This compound, prepared by sintering MgO and In_2O_3 for twenty hours at approximately 1300° , was found also to have the spinel structure with variate atom equipoints ($InMgInO_4$). This is evident from inspection of table I and figs. 5 and 6. The value of the parameter u cannot be estimated within the narrow limits given in the preceding cases. This is mostly due to the relatively small scattering power of oxygen as compared with that of indium; the parameter $u = 134^\circ \pm 4^\circ (= 0.372 \pm 0.01 \text{ a})$.

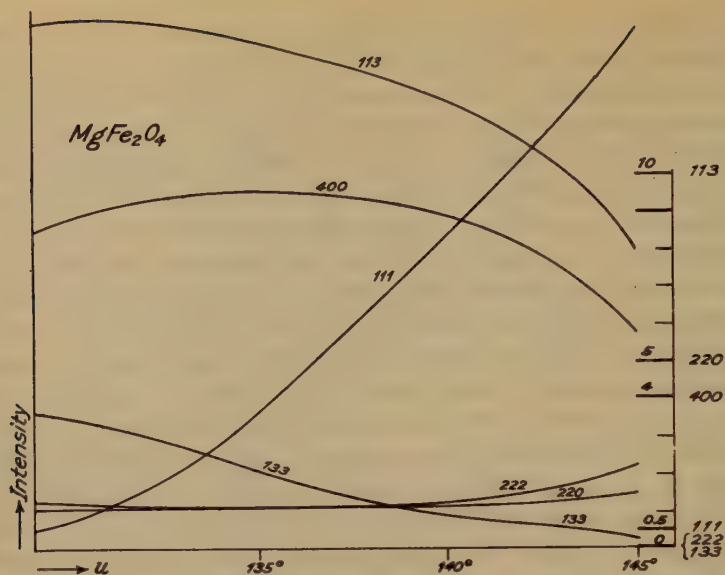


Fig. 1.

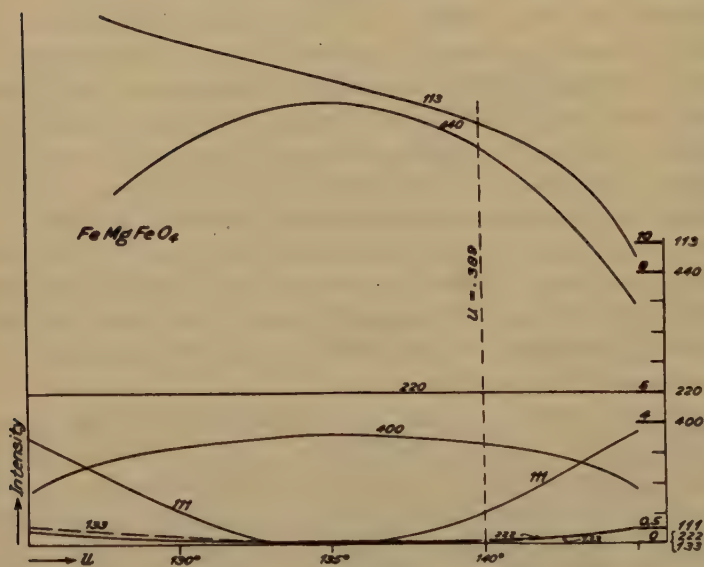


Fig. 2.

Figs. 1 and 2. The effect of the parameter value on the intensities for the normal spinel structure (Fig. 1), and the spinel structure with variate atom equi-points (Fig. 2) of magnesium ferrite.

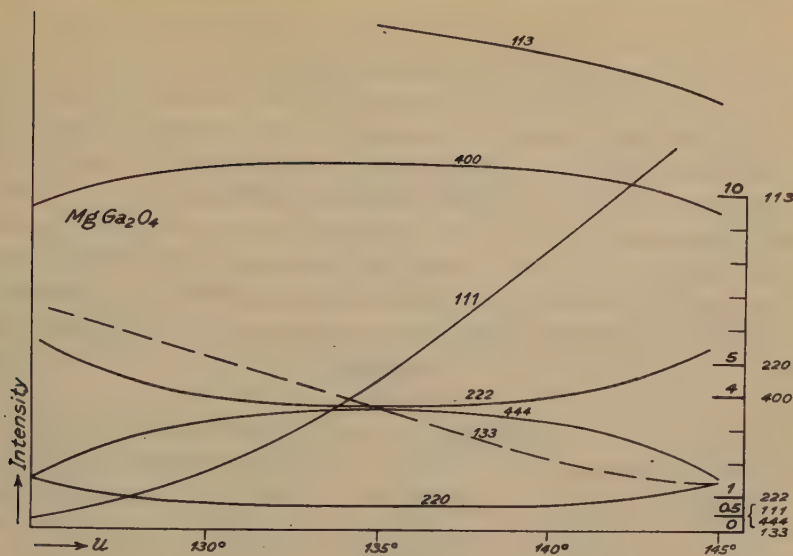


Fig. 3.

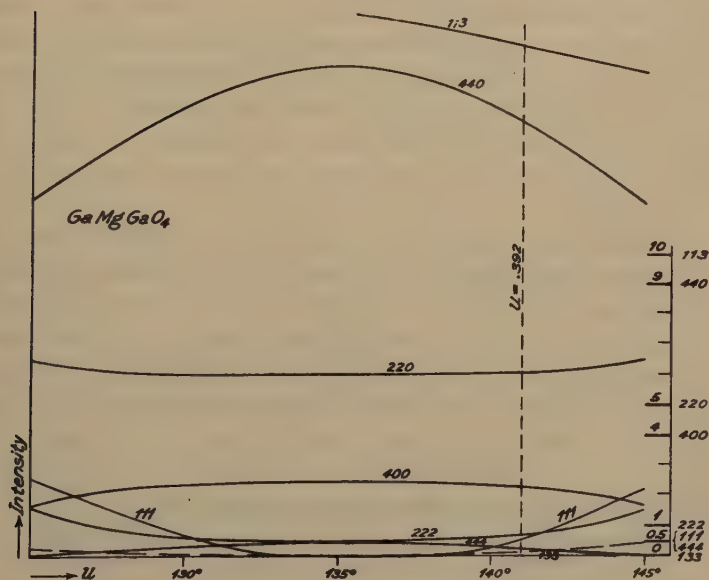


Fig. 4.

Figs. 3 and 4. The effect of the parameter value on the intensities for the normal spinel structure (Fig. 3), and the spinel structure with variate atom equipoints (Fig. 4) of magnesium galliate.

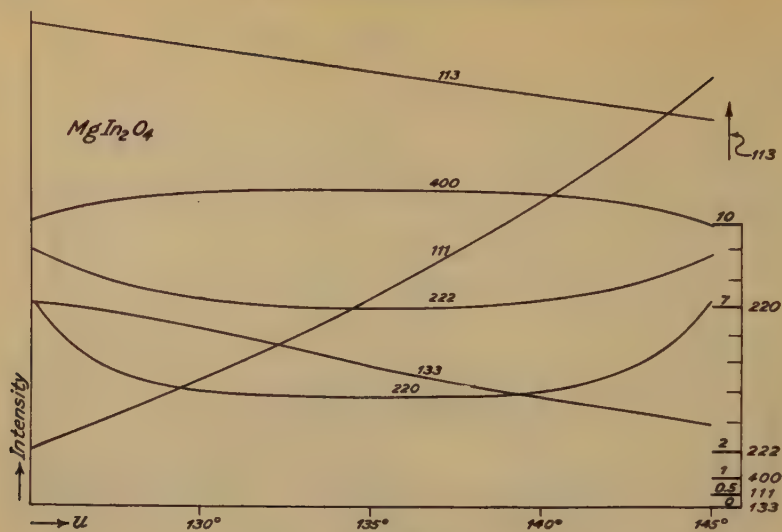


Fig. 5.

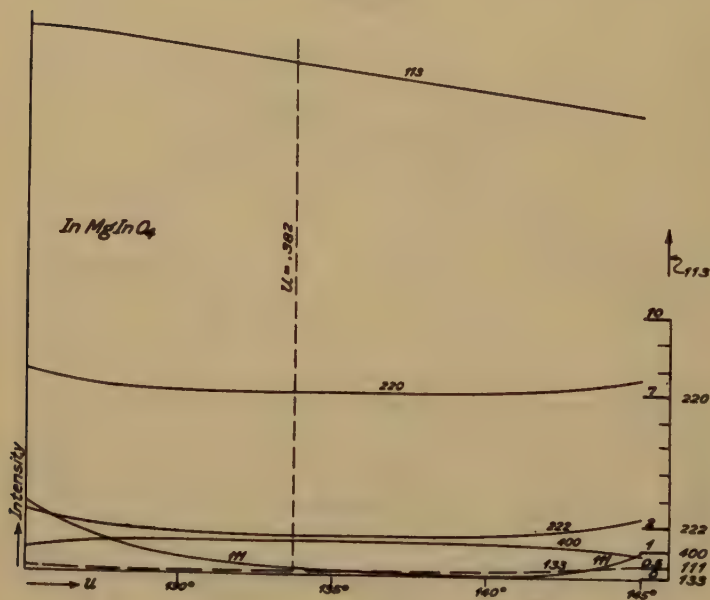


Fig. 6.

Figs. 5 and 6. The effect of the parameter value on the intensities for the normal spinel structure (Fig. 5), and the spinel structure with variate atom equi-points (Fig. 6) of magnesium indiate.

Magnesium titanate ($2MgO \cdot TiO_2$). It has been stated by V. M. Goldschmidt¹⁾ that magnesium orthotitanate crystallizes in the spinel structure though no examination of the diffraction intensities has ever been carried out. In magnesium titanate the two kinds of cations present, however, a sufficient difference in their scattering power to make a closer examination of the structure promising. The preparation made for this investigation by sintering MgO and TiO_2 was homogeneous and isotropic. The data presented in table I and figs. 7 and 8 make it obvious that the structure is not Mg_2TiO_4 but $MgTiMgO_4$, that is, again it is the one with variate atom equipoints. The graphs show that the best value of the parameter of the oxygen ions is $u = 140^\circ \pm 2^\circ (= 0.390 \pm 0.006 a)$.

It may be added that, in view of the atomic arrangement found to exist in magnesium titanate, this compound should not be considered a salt of the orthotitanic acid; in its leptological character it is rather a double oxide— $2MgO \cdot TiO_2$.

Ferrous titanate ($2FeO \cdot TiO_2$). This compound was prepared by heating together in vacuum TiO_2 , Fe_2O_3 , and metallic iron in proper molecular proportions at about 1150° for 20 hours. As would be expected, our results showed its analogy with magnesium titanate: it is structurally not a titanate but has also the character of a double oxide— $2FeO \cdot TiO_2$. The data are given in table I, and in figs. 9 and 10 from which again the structure with variate atom equipoints is deduced; the value of the parameter of the oxygen ions is $u = 140^\circ \pm 3^\circ (= 0.390 \pm 0.01 a)$.

Zinc stannate ($2ZnO \cdot SnO_2$). This compound was prepared by heating together ZnO and SnO_2 in the proper molecular ratio, and found to be isotropic. On account of the difference in the scattering power of the two kinds of cations, it presents also a favorable case for the study of its atomic arrangement. Here again we found that the structure with variate atom equipoints ($ZnSnZnO_4$) is the correct one. The data will be found in table I and figs. 11 and 12, and the parameter value of the oxygen ions is $u = 140^\circ \pm 3^\circ (= 0.390 \pm 0.008 a)$.

Aluminates of nickel, cobalt, iron, manganese, and zinc. The previous investigators²⁾ have already recorded the planar spacings and the intensities on these compounds. While some reflections seem to

1) V. M. Goldschmidt, *Geochem. Verteilungsgesetze* 7, 82, Vid. Akad. Oslo 1926.

2) S. Holgersson, *Lund Universitets Årsskrift* 23, II, 1927, No. 9; G. L. Clark, A. Ally, and A. E. Badger, *Am. J. Sci* 22, 539. 1931.

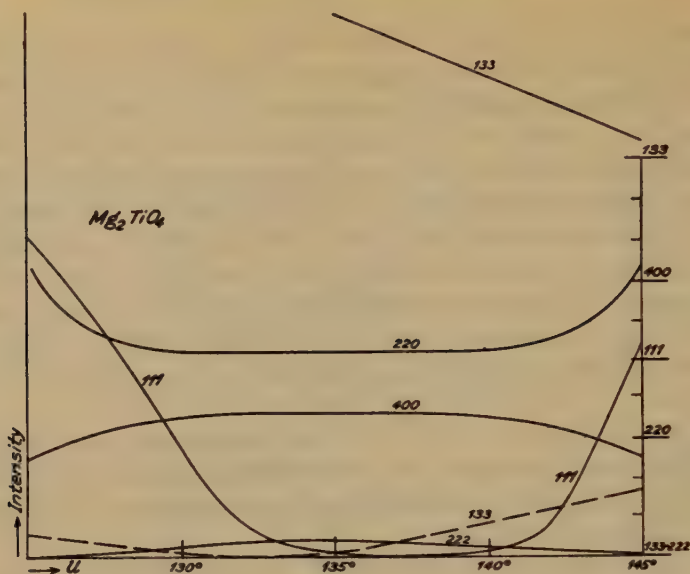


Fig. 7.

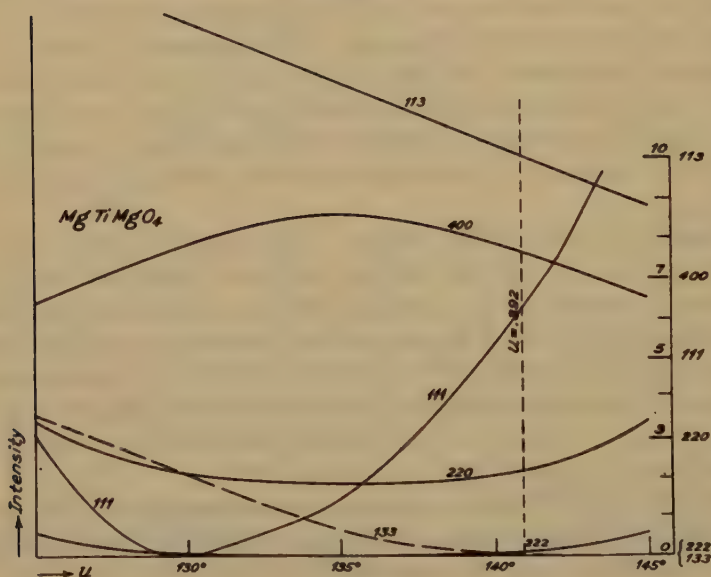


Fig. 8.

Figs. 7 and 8. The effect of the parameter value on the intensities for the normal spinel structure (Fig. 7), and the spinel structure with variate atom equi-points (Fig. 8) of magnesium titanate.

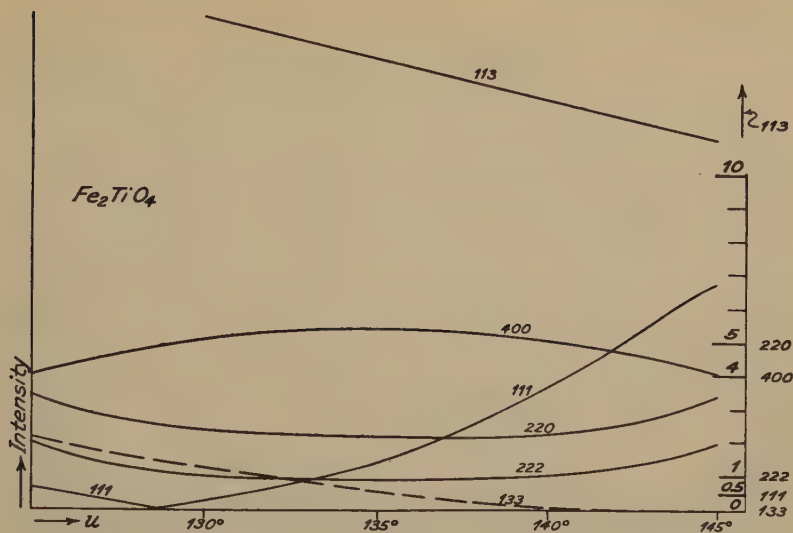


Fig. 9.

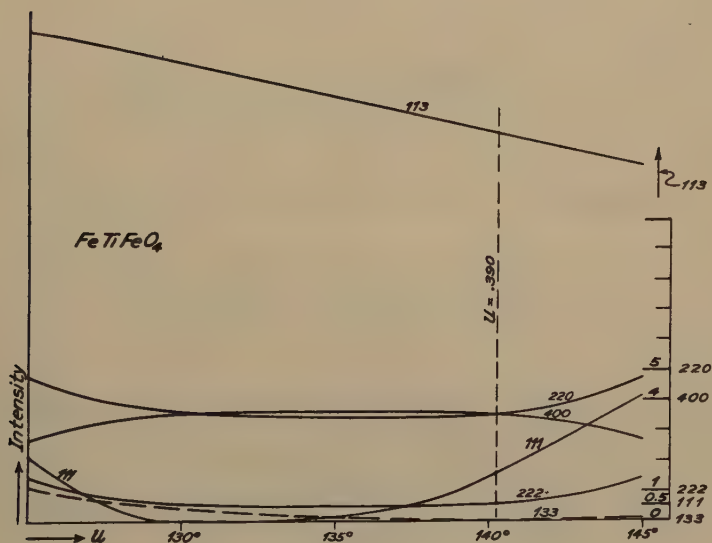


Fig. 10.

Figs. 9 and 10. The effect of the parameter value on the intensities for the normal spinel structure (Fig. 9), and the spinel structure with variate atom equipoints (Fig. 10) of ferrous titanate.

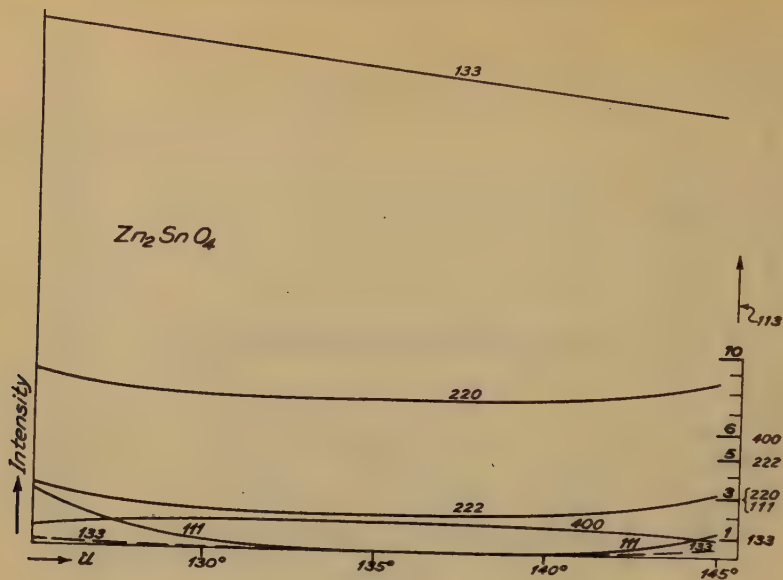


Fig. 11.

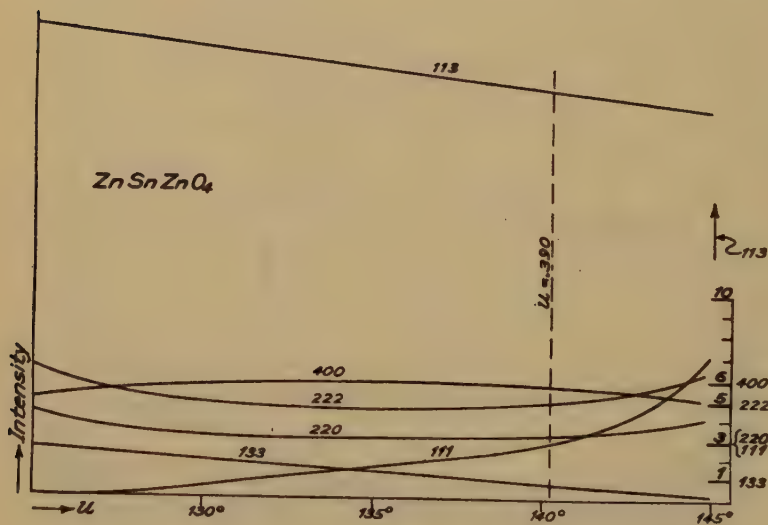


Fig. 12.

Figs. 11 and 12. The effect of the parameter value on the intensities for the normal spinel structure (Fig. 11), and the spinel structure with variate atom equi-points (Fig. 12) of zinc stannate.

be omitted and the intensity estimates are not entirely reliable, these data suffice, and make it unnecessary to publish our own measurements. Since the F -values of Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , and Zn^{+2} are all so similar that the calculated intensities do not lead to distinctive differences, a computation made for any one of these compounds is at the present state of knowledge applicable to all of them. The graphs in figs. 13 and 14 have been calculated for nickel aluminate. It will readily be seen that here the arrangement of the spinel structure with variate atom equipoints does not hold. The fact that reflection 220 is considerably stronger than 400 is alone sufficient to prove it, and some other reflections point in the same direction. The agreement of the calculated intensities with the arrangement $NiAl_2O_4$ is reasonably good, and the most probable parameter value is $u = 140^\circ \pm 3^\circ (= 0.390 \pm 0.01 a)$. The conclusion is probably justified, considering what has been said above, that the aluminates of manganese, iron, cobalt, and zinc all have the "normal" (XY_2O_4) spinel arrangement, and also approximately the same parameter value for the oxygen ions.

Magnesium aluminate ($MgO \cdot Al_2O_3$). A re-investigation of the structure of spinel itself (natural spinel from Ceylon was used) has very recently been published by F. Machatschki.¹⁾ Using the atomic F -values for calculating intensities he showed that a careful comparison with the observed intensities requires the value $u = 0.390 a$ for the parameter of the oxygen ions, instead of 0.375, as had been previously assumed. This parameter determination results, Machatschki points out, in a satisfactory agreement of the atomic radii in spinel with their established values.

Machatschki presumably thinks that this proves the general correctness of the normal (XY_2O_4) spinel structure, and in a note following his main article (op. cit., p. 426) discusses our preliminary paper on the spinel structure (op. cit.). He expresses the opinion that in the cases of magnesium ferrite and magnesium gallate a more exact study with the use of the atomic F -values, as in the case of spinel itself, would lead, probably, to the determination of parameter values which would result in an agreement of the calculated intensities with the usually accepted spinel structure, and thus make the assumption of variate atom equipoints in spinel structures unnecessary. That this is not the case, and that the more exact computations have fully sustained our earlier statements has been shown above; in fact, we have been able to prove several

1) F. Machatschki, Z. Krist. 80, 416. 1931.

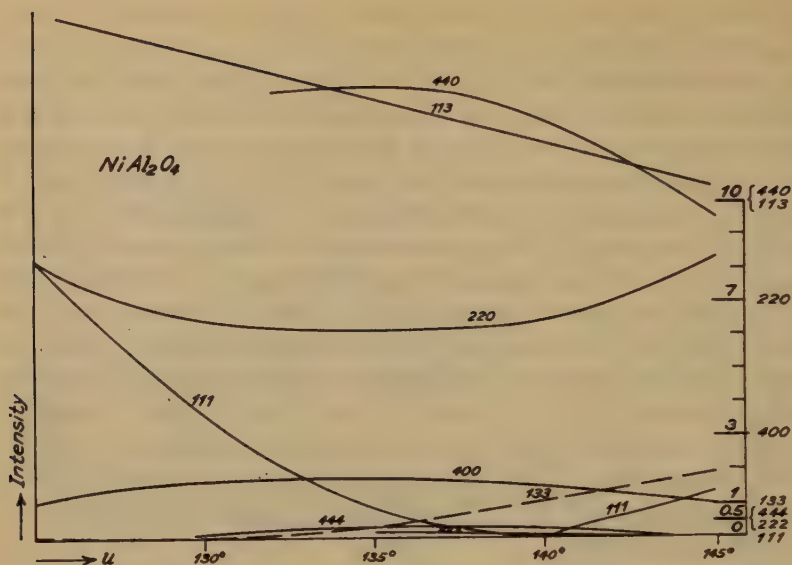


Fig. 13.

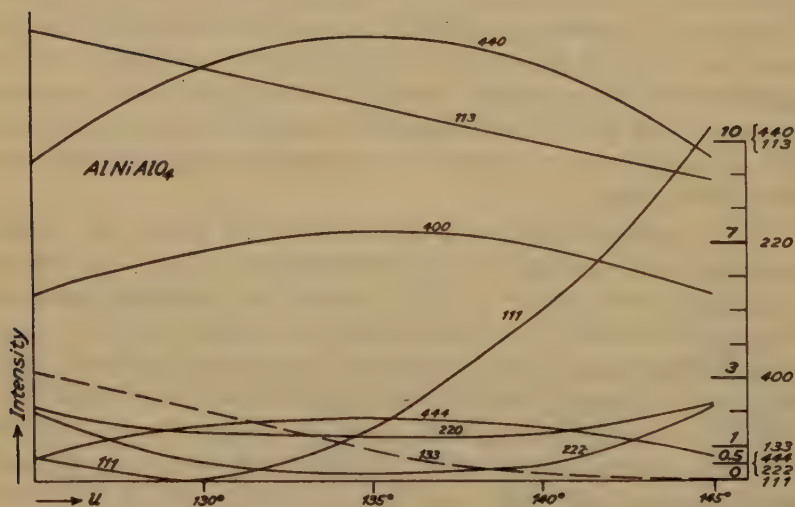


Fig. 14.

Figs. 13 and 14. The effect of the parameter value on the intensities for the normal spinel structure (Fig. 13), and the spinel structure with variate atom equi-points (Fig. 14) of nickel aluminate.

additional examples of spinels containing the arrangement with variate atom equipoints.

Apparently Machatschki entirely overlooked the part of our paper which applies directly to spinel itself. We had specially pointed out the fact that only in case of a sufficient difference in the scattering power of two kinds of cations entering a spinel is it at present possible to prove the presence or absence of variate atom equipoints in the spinel arrangement. Spinel itself ($MgO \cdot Al_2O_3$) cannot give evidence one way or the other

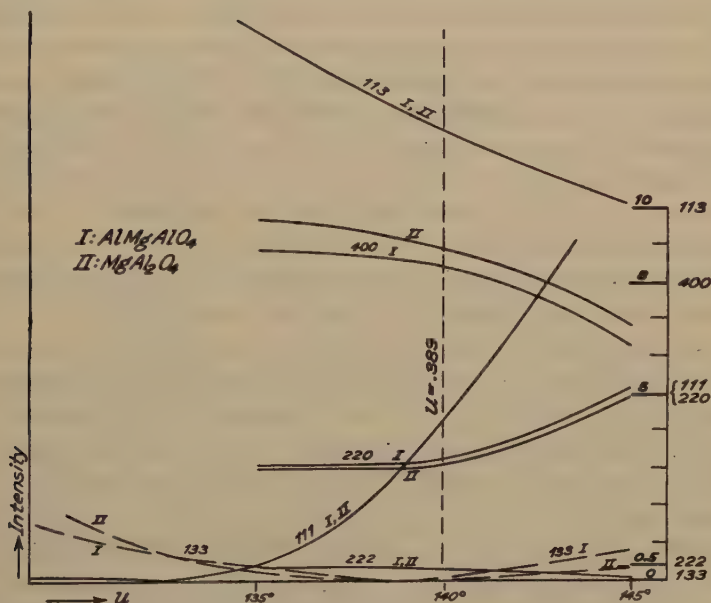


Fig. 15. The effect of the parameter value on the intensities for spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$) under assumption (I) of a structure with variate atom equipoints, and (II) of a normal spinel structure.

as the scattering power of the Mg^{+2} and the Al^{+3} ions is practically identical. To make this point clearer we plotted the calculated intensities of a number of reflections for various parameter values of the oxygen ions, and give in fig. 15 the resulting curves for arrangement I, $AlMgAlO_4$, that is, with variate atom equipoints, and II, $MgAl_2O_4$, which is the usually accepted arrangement. As would be expected, the diagram shows that the two arrangements result practically in no intensity differences, and the data on spinel itself therefore in no way disprove the possibility

of an atomic arrangement with variate atom equipoints. The calculated parameter value of the oxygen ions is of course the same for both cases, $u = 140^\circ \pm 2^\circ (= 0.390 \pm 0.006 a)$, and our calculations thus confirm the value of the parameter given by Machatschki.

Conclusion.

In our preliminary paper it was pointed out that in mixed crystals the existence of variate atom equipoints was probably generally accepted, and we expressed the opinion that there seemed to be no valid reason why the same phenomenon should not be expected to take place in ordinary compounds. Since then we have been able to demonstrate¹⁾ that the cubic modification of lithium ferrite ($Li_2O \cdot Fe_2O_3$) presents another example of an ordinary compound with the variate atom equipoint arrangement. The structure was found to be a face centered one with atomic positions $4c$ and $4d$ (that is, a "sodium chloride" arrangement) in which $2Li^+ + 2Fe^{+3}$ occupy together the equipoints $4c$. The evidence was very convincing in view of the fact that this is the simplest possible structure with variate atom equipoints. Thus the new structure of spinel in no way presents any longer an exceptional case.

The data given in this paper show, however, that *two* structural spinel arrangements with positions $8f$, $16c$ and $32b$ are actually in existence. In one— XY_2O_4 —different cations occupy positions $8f$ and $16c$, which was always thought to be the case, and in the other— $YXYO_4$ —position $16c$ is occupied jointly by an equal number of the different cations. The first arrangement was shown to exist in the aluminates: $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, and $ZnAl_2O_4$; the evidence from magnesium aluminate (spinel) does not permit distinction, but by analogy one may be inclined to think that it would have the same arrangement as the other aluminates. All other compounds which were investigated— $FeMgFeO_4$, $GaMgGaO_4$, $InMgInO_4$, $MgTiMgO_4$, $FeTiFeO_4$, $ZnSnZnO_4$ —were proved to have the arrangement with variate atom equipoints. Whether, and in what way, electronic configuration governs the differences in the spinel arrangements will be the task of future investigators to work out.

Summary.

The atomic arrangement in the unit cell of crystals having the spinel structure is of two different types:

1) E. Posnjak and Tom. F. W. Barth, *Physic. Rev.* 38, 2234. 1931.

Type 1. The normal spinel structure (XY_2O_4) in which:

8 X -ions occupy 8 f ,
 16 Y -ions occupy 16 c ,
 32 O -ions occupy 32 b .

Examples are $ZnAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, and $MnAl_2O_4$ (the values of the oxygen parameter, u , is in all these compounds about 0.390 a_0).

Type 2. The structure with variate atom equipoints ($YXYO_4$) in which:

8 Y -ions occupy 8 f ,
 8 X -ions + 8 Y -ions occupy 16 c ,
 32 O -ions occupy 32 b .

Examples are given in the following table:

	a_0	u
$FeMgFeO_4$	8.36 ± 0.01	0.390 ± 0.006
$GaMgGaO_4$	8.26 ± 0.01	0.392 ± 0.006
$InMgInO_4$	8.84 ± 0.01	0.372 ± 0.01
$MgTiMgO_4$	8.44 ± 0.01	0.390 ± 0.006
$FeTiFeO_4$	8.50 ± 0.01	0.390 ± 0.01
$ZnSnZnO_4$	8.64 ± 0.01	0.390 ± 0.01

Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington.
 February, 1932.

Received February 27th, 1932.

Die „zurückreflektierten“ Laue-Interferenzbilder.

Von

Ludwik Chrobak in Krakau.

(Mit 5 Textfiguren.)

Inhalt:

1. Beschreibung einer Kammer, mit deren Hilfe die Registrierung der durch einen Kristall bewirkten Laue-Interferenzen in fast jeder Raumrichtung möglich ist.
2. Erklärung der Vorzüge, welche sich durch den Gebrauch der »zurückreflektierten« Laue-Bilder bei der Analyse der Kristallstrukturen ergeben.

1.

Mit Hilfe der in Fig. 1 dargestellten Kammern ist es möglich in fast jeder Raumrichtung, die durch einen Kristall bewirkten Interferenzen der Röntgenstrahlung zu registrieren. In der Kammer befinden sich drei Metallplatten (1, 2, 3, Fig. 1), welche mit je einer Öffnung in der Mitte und mit gleichen Bohrungen in den Ecken versehen sind.

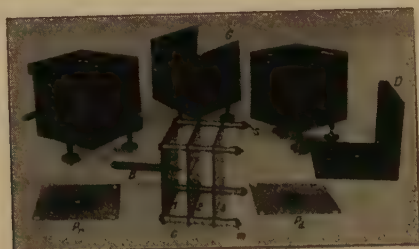


Fig. 1.

Der Kristall wird mit einer zur Durchstrahlungsrichtung senkrechten Fläche auf ein dünnes Deckgläschen aufgeklebt. Das Deckgläschen wird darauf auf der Platte 2 derart aufgekittet, daß der Kristall in die Mitte der Zentralöffnung der Platte zu liegen kommt.

Zwei Photofilme (P_r und P_d , Fig. 1) werden auf die Größe der Metallplatten zugeschnitten und mit gleichen Löchern wie die Platte 1 bzw. 3 versehen. Die Filme werden dann auf den dem Kristall zugewandten Seiten der Metallplatten 1 und 3 befestigt. Durch die Zentralöffnung

der Platte 3 wird das Primärstrahlbündel aus der Kammer herausgelassen, wodurch die Streustrahlung im Inneren der Kammer vermindert, und zugleich das Visieren auf den Brennpunkt der Röntgenröhre ermöglicht wird. Durch Auswechslung der dickwandigen Röhrchen *c* an den Stiften *s* kann man die Abstände zwischen Film und Kristall variieren.

Das ganze Gerüst wird mittels Schraubenmutter *m* fest zusammengeschraubt und in das Gehäuse *G*, welches aus Bleiblech angefertigt ist, eingelegt. Passend zugeschnittene Filmstücke kann man auf den Boden des Gehäuses, seitlich zwischen Gerüst und Gehäuse, und oben auf das Gerüst auflegen, wodurch die Registrierung der Interferenzen in den restlichen Richtungen ermöglicht wird. Das Gehäuse wird mit dem Bleiblechdeckel *D* lichtdicht zugedeckt. Der Deckel, dessen Ränder mit schwarzem Sammet beklebt sind, ist auf der Linie der Blendenachse mit einer Öffnung versehen, welche mit schwarzem Papier zugeklebt ist.

2.

In Fig. 2 und 3 sind die mit Hilfe der oben beschriebenen Kammer erhaltenen Laue-Interferenzbilder eines Steinsalzkristalls, welcher in der Richtung der vierzähligen Symmetrieachse durchstrahlt wurde,



Fig. 2.



Fig. 3.

dargestellt (Fig. 2 »zurückreflektiert«; Fig. 3 »durchstrahlt«). Der Kristall war mit einer Symmetrieebene parallel zu den Filmflächen orientiert, trotzdem jedoch sind die Interferenzbilder der Fig. 2 und 3 gegenseitig unsymmetrisch und unähnlich. Zum Verständnis dieser Erscheinung mögen folgende Überlegungen beitragen.

Denjenigen Kristallflächen, welche in bezug auf die Kristallsymmetrie gleichwertig sind und demzufolge identische Gitterflächenabstände be-

sitzen, kann man (bei geeigneter Auswahl der vierzähligen Symmetrieachsen als Koordinatenachsen und der Oktaederfläche als Bezugsfläche) Indizes zuordnen, welche aus denselben Zahlen zusammengesetzt sind. Die Neigungen dieser symmetrisch gleichwertigen Flächen [z. B. (012) und (021)] gegen die Symmetrieachse und gegen die Richtung der Primärstrahlen sind jedoch verschieden, und man kann dieselben von der Reihenfolge der Indexzahlen abhängig betrachten. Es ergibt sich demnach, gemäß der Bedingung für das Zustandekommen der positiven Interferenz: $n\lambda = 2d \cos \delta$, daß in den Laue-Interferenzen, welche von den symmetrisch einander gleichen Gitterflächen stammen, die Wellen verschiedener Länge in Abhängigkeit von der Zahlenfolge der Indizes der Flächen sich verstärken, was sogar bei einer mit der Symmetrieachse parallelen Richtung der Primärstrahlen erfolgt.

In der Tab. I sind die λ -Werte für die zwei ersten Ordnungen einer Reihe von Reflexen des Steinsalzkrystals zusammengestellt¹⁾. Die Ein-

Tabelle I.
Steinsalz: $a = 5,628 \text{ \AA}$.

hkl	d	δ	»zurückreflektiert«		»durchgestrahlt«	
			Ordn.: 1.	2.	Ordn.: 1.	2.
041	3,979	45°—	—	2,814	—	—
111	3,249	54°44'	—	—	3,752	1,876
012	2,517	26°34'	—	2,251	—	—
021		63°26'	—	—	—	1,126
112	2,298	35°16'	—	1,876	—	—
121		65°54'	—	—	—	0,938
122	1,876	48°11'	—	—	—	1,251
221		70°32'	—	—	—	0,625
113	1,697	25°15'	3,07	1,535	—	—
131		72°27'	—	—	1,023	0,512
123	1,504	36°42'	—	1,206	—	—
132		57°41'	—	—	—	0,804
321	1,365	74°30'	—	—	—	0,402
014		14° 2'	—	1,324	—	—
041	1,365	75°58'	—	—	—	0,331
223		43°19'	—	0,986	—	—
232	1,028	60°59'	—	—	—	0,662
125		24° 6'	—	0,938	—	—
152	1,028	68°35'	—	—	—	0,375
251		79°29'	—	—	—	0,188
.

1) Diese Tabelle kann leicht für andere Ordnungen ergänzt werden.

fallswinkel δ wurden laut der Formel für den Winkel der Normalen der Flächen (hkl) und (pqr) berechnet: (für reguläre Kristalle gilt):

$$\cos \delta = \frac{hp + pq + lv}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \sqrt{p^2 + q^2 + r^2}}, \quad (pqr) = (001) = \text{Richtung des}$$

Primärstrahles. Die Reflexe von den Flächen für Einfallswinkel kleiner als 45° liegen im »zurückreflektierten«, für größere Einfallswinkel im »durchstrahlten« Teil des totalen Laue-Bildes¹⁾).

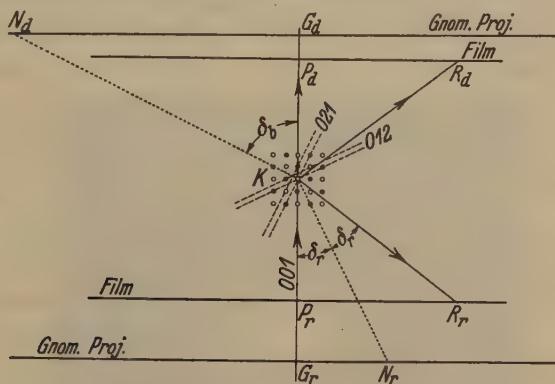


Fig. 4.

Aus einer solchen Zusammenstellung kann man leicht die Längen derjenigen Wellen berechnen, welche sowohl durch symmetrisch gleichwertige, wie auch ungleichwertige Gitterflächen reflektiert werden. Z. B. die Welle mit $\lambda = 0,938 \text{ \AA}$ ist in (066)²), (448), (2 4 10) der »zurückreflektierten« und in (444), (242) der »durchstrahlten« Reflexionen vorhanden. Die Welle mit $\lambda = 0,625 \text{ \AA}$ kommt in folgenden Reflexen vor: (442), (666), (488), (4 4 16), (6 6 12), (gilt bei einer zur vierzähligen Symmetrieachse parallelen Richtung der Primärstrahlen).

Die spektrale Zusammensetzung des Primärstrahlenbündels muß sich beim Eindringen in den Kristall infolge dieser Reflexionen ändern.

1) Bei der Anwendung der gnomonischen Projektion zur Auswertung der »zurückreflektierten« Laue-Interferenzen muß man darauf achten, daß die Normale der reflektierenden Gitterfläche und der reflektierte Strahl die Projektionsebene an derselben Seite durchschneiden (vom primären Strahl gerechnet), was ohne weiteres aus der Fig. 4 ersichtbar ist. Der Abstand der gnomonischen Projektionsebene vom Zentralpunkt der Projektion muß aus praktischen Gründen größer gehalten werden (etwa gleich 500 mm) wie bei »durchleuchteten« Bildern. Bei der Anwendung des gnomonischen Lineals wird also $G_r N_r = 500 \text{ tg } \delta$ (wo $G_r N_r$ den Abstand des Durchstoßpunktes der Normalen von der Projektionsmitte, und δ den Winkel zwischen Strahl und Normale bezeichnet, s. Fig. 4).

2) (066) bezeichnet die sechste Ordnung der Reflexion von der (011)-Fläche.

Die Wirkung dieser »selektiven« Reflexionen soll bei der Auswertung der Intensitäten der Reflexe des »durchstrahlten« Bildes, nebst der Wirkung der Absorption der Strahlen durch die Substanz berücksichtigt werden.

In Fig. 3 und 5 sind zwei gewöhnliche, »durchstrahlte« Laue-Bilder des Steinsalzes (in der Richtung der vierzähligen Symmetrieachse durchleuchtet) dargestellt. Zur Herstellung des Laue-Bildes Fig. 3 wurde eine 2,62 mm, für das Bild Fig. 5 hingegen eine 0,21 mm

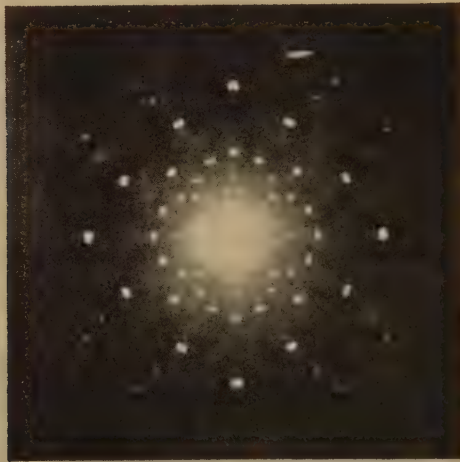


Fig. 5.

dicke Kristallplatte, bei gleichzeitiger Beleuchtung von derselben Strahlenquelle, verwendet. Infolge der Absorption der Röntgenstrahlen durch die Substanz sind die Intensitätsverhältnisse der Reflexe auf diesen gewöhnlichen Laue-Bildern mit der Dicke des Kristalls stark veränderlich, was bereits bekannt ist; wie oben erläutert wurde, soll hier ein zweiter, schwer kontrollierbarer Faktor: die »selektiven Reflexionen« berücksichtigt werden.

Die oben angeführten Schwierigkeiten, welche die Auswertung und auch die Reproduzierbarkeit der Intensitäten der Reflexionen des »durchstrahlten« Laue-Bildes komplizieren, werden am einfachsten durch die Anwendung der »zurückreflektierten« Bilder beseitigt. Auf diesen Bildern sind die Intensitätsverhältnisse der Reflexe schon bei geringer, von der Absorption der reflektierten Strahlen abhängiger Dicke des

Kristalls¹⁾ praktisch konstant. Bei einer Dicke des Kristalls erreichen die Intensitäten der Reflexe ihre relativ maximalen Werte, und wenn das Bild nicht überbelichtet und die spektrale Zusammensetzung des Primärstrahlenbündels konstant gehalten wird, dann werden mit wachsender Kristalldicke keine Änderungen der Intensitätsverhältnisse subjektiv bemerkt.

Die Anwendung der »zurückreflektierten« Laue-Bilder kann sehr vorteilhaft sein bei der Untersuchung von dicken und die Röntgenstrahlen stark absorbierenden Kristallen, wobei die Belichtungszeiten ziemlich kurz gehalten werden können. Da in dem »zurückreflektierten« Teil der Laue-Interferenzen die Einfallswinkel (von 0° bis 45°) kleiner sind als im »durchstrahlten« Teil (von 45° bis 90°), können längere Wellen zur Interferenz gelangen, was die Anwendung von schwächeren Röhrenspannungen ermöglicht.

Die vorstehende Arbeit wurde dank einer Unterstützung seitens des National-Kultur-Fondes in Warschau ausgeführt und, die Ergebnisse dieser Arbeit wurden im Jahre 1931 der polnischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt.

Herrn Prof. Dr. Stefan Kreutz sage ich meinen besten Dank für vielfache Hilfe, die er mir während dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Krakau, Mineralogisches Institut der Universität.

Eingegangen am 29. Februar 1932.

Während der Vorbereitung dieser Abhandlung zur Publikation hat mich Herr Prof. Dr. Max v. Laue auf den kürzlich in der »Metallwirtschaft« (H. 49, S. 917, Dez. 1931) erschienenen Artikel von W. Boas und E. Schmid, u. d. T. »Laue-Diagramme mit großen Ablenkungswinkeln« aufmerksam gemacht, in welchem die Verfasser die Vorteile der Anwendung der »Reflexions«aufnahmen bei metallographischen Untersuchungen hervorheben.

1) In der Praxis genügt eine etwas geringere als die Halbwertsdicke für die kürzeste benutzte Wellenlänge.

Der Magnesium-Gallium-Spinell.

Von

F. Machatschki, Tübingen.

An der Hand von Pulveraufnahmen werden die Möglichkeiten der Kationenverteilung im Gitter des Spinells von der Summenformel $MgGa_2O_4$ untersucht.

Als ich vor einigen Jahren in meiner Mitteilung über den Titan-
klinohumit¹⁾ bemerkte, daß man auf Grund der sonstigen Erfahrungen
über die Ersetzbarkeit von Al durch Mg und umgekehrt in zahlreichen
Mischkristallen daran denken könnte, die Formel der Spinelle nicht
 YY_2O_4 , sondern einfach Y_3O_4 [also im speziellen Fall $(Mg, Al)_3O_4$ statt
 $MgAl_2O_4$] zu schreiben, war ich doch der Meinung, daß es die Regel sein
dürfte, daß im Spinellgitter die dreiwertigen und die zweiwertigen Katio-
nen im Sinne der Erfordernisse der Strukturtheorie verteilt seien, d. h.,
daß im allgemeinen die Al -Atome die 16zählige Punktlage $\frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}$ usw.
der Raumgruppe O_h^7 , die Mg -Atome die achtzählige Punktlage 000 usw.
einnähmen. Andererseits zeigten ja die Untersuchungen von G. A. Rankin
und H. E. Merwin²⁾, von V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lun-
de³⁾, von F. Rinne⁴⁾ u. a. über die Mischkristalle $MgAl_2O_4 \times Al_2O_3$
vom Spinelltypus, daß bei den Spinellen ein weitgehender Ersatz von Mg
durch Al vorkommt, Analoges die Untersuchungen verschiedener Auto-
ren⁵⁾ über die Struktur der kubischen Form von Fe_2O_3 . Auch bei vielen
natürlichen Spinellen scheint eine Inkonstanz des Verhältnisses $R:R$
vorzukommen. Die Frage, ob bei derartigen Spinellen, welche nicht der
Formel $R R_2O_4$ entsprechen, sondern einen Überschuß an dreiwertigen
Kationen aufweisen, ein Einbau weiterer Sauerstoffatome in die ohnehin
schon recht dichte Sauerstoffpackung des Idealspinelles erfolgt, oder ob
einzelne Kationenpositionen der Idealstruktur unbesetzt bleiben, scheint
mir noch nicht entschieden zu sein.

Es ist klar, daß man auf Grund röntgenographischer Untersuchungen
beim gewöhnlichen Spinell $MgAl_2O_4$, auch beim Magnetit Fe_3O_4 nicht

1) Ctbl. Min. (A) 1930, 192.

2) Z. anorg. Ch. 96, 291. 1916.

3) Geoch. Vert.-Ges. 5, 25. 1925.

4) N. Jb. Min. 58, 43. 1928.

5) Welo und Baudisch, Phil. Mag. (6) 50, 399. 1925; J. Thewlis, Phil.
Mag. (7) 12, 1089. 1931.

entscheiden kann, ob sich die dreiwertigen und zweiwertigen Kationen im Sinne der Erfordernisse der Raumgruppe O_h^7 gesetzmäßig auf die 16zählige und 8zählige Punktlage verteilen.

Die jüngst erschienene Abhandlung von T. Barth und E. Posnjak¹⁾ über den Aufbau der künstlich dargestellten Spinelle $MgGa_2O_4$ und $MgFe_2O_4$ rückten die Frage der Kationenverteilung bei den Spinellen in den Vordergrund des Interesses. Barth und Posnjak kamen auf Grund von Intensitätsvergleichen zum Schlusse, daß bei diesen beiden Spinellen, bei denen sich die zweiwertigen und dreiwertigen Kationen im Streuvermögen sehr stark voneinander unterscheiden, die Kationenverteilung folgendermaßen sei:

Die 16-zählige Punktlage wird von 8 Mg und 8 Ga (Fe)^{III} eingenommen.

Die 8-zählige Punktlage dementsprechend von 8 Ga (Fe)^{III}.

Die beiden Autoren bezeichnen deshalb die Strukturen dieser Spinelle als Beispiele für „Variate Atom Equipoints“.

In einem Nachtrag zu meiner Mitteilung „Zur Spinellstruktur“²⁾ habe ich, ohne Einsicht in die entsprechenden Röntgendiagramme nehmen zu können, die Auffassung von Barth und Posnjak, welche der strengen Strukturtheorie nicht entspräche und auch eine ungünstigere Valenzverteilung im Sinne der Regel von Pauling ergäbe, als gezwungen hingestellt und der Meinung Ausdruck gegeben, daß man vielleicht doch durch eine Änderung der O -Parameter und durch Anwendung der Atomformfaktorkurven für die Intensitätsberechnung auch bei der üblichen Annahme der Kationenverteilung zu einer hinlänglichen Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten würde kommen können. Doch zeigte sich in der Folge, daß man so nicht zum Ziele gelangt.

Die Valenzverteilung wird durch die Deutung von Barth und Posnjak nur wenig ungünstiger als bei der sonst üblichen Annahme über die Kationenverteilung. Im letzteren Falle entfallen auf jedes O (3 R -^{III}
Nachbarn mit 6-Koordination und 1 R -^{II}Nachbar mit 4-Koordination)

je $\frac{3 \cdot 3}{6} + \frac{2}{4} = \frac{24}{12} = 2$ Valenzeinheiten.

Nach der Deutung von Barth und Posnjak dagegen teilweise $\frac{2 \cdot 2}{6} + \frac{3}{6} + \frac{3}{4} = \frac{23}{12}$, teilweise $\frac{2 \cdot 3}{6} + \frac{2}{6} + \frac{3}{4} = \frac{25}{12}$, also in beiden Fällen auch fast 2 Valenzeinheiten.

1) J. Wash. Acad. Sci. 21, 255. 1931.

2) Z. Krist. 80, 426. 1931.

Jedenfalls erschien der genannte Fall einer weiteren Untersuchung wert und ich habe Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt sehr dafür zu danken, daß er mir außer aus den reinsten Ausgangsprodukten hergestelltem Magnesium-Galliumspinell auch noch einige in seinem Institute aufgenommene Debye-Aufnahmen (Kupferstrahlung) und die zugehörigen Photometerregistramme zur Verfügung stellte. An demselben Material machte ich noch einige Pulveraufnahmen mit Eisen- und Molybdänstrahlung, um festzustellen, ob die Anwendung einer anderen Strahlung etwa eine merkliche Veränderung der beobachteten relativen Intensitäten mit sich bringe.

Wie mir Prof. Goldschmidt mitteilt, wurden die Präparate durch vielstündiges Sintern der gepreßten Gemenge der Ausgangsprodukte bei 1000° , also nicht durch rasche Abkühlung aus dem Schmelzflusse gewonnen¹⁾.

Die Gitterkonstante von $MgGa_2O_4$ finde ich aus einer Rohausmessung einer Pulveraufnahme mit Kupferstrahlung zu $8,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ¹⁾.

Zur Intensitätsberechnung wurden für Mg und O die von James und Brindley²⁾ berechneten F -Kurven verwendet³⁾. Für Ga^{+3} wurden die folgenden Werte nach den Tabellen von James und Brindley interpoliert:

$\sin \theta/\lambda$	$F_{Ga^{+3}}$	$\sin \theta/\lambda$	$F_{Ga^{+3}}$
0,0	28,0	0,4	17,8
0,1	26,8	0,5	14,8
0,2	24,0	0,6	12,7
0,3	20,9		

In der folgenden Tabelle sind die beobachteten und unter verschiedenen Annahmen über die Kationenverteilung berechneten Intensitäten einander gegenübergestellt. Der Parameter für O wurde zu $\frac{3}{8}a$ angenommen; kleinere Abweichungen davon machen sich angesichts

1) Aus einer inzwischen erschienenen Abhandlung von H. Hauptmann und J. Novak (Z. physikal. Ch. (B) 15, 365—372. 1932) entnehme ich, daß die gepreßten Pastillen $24\frac{1}{2}$ Stunden bei 600° und 168 Stunden bei 1000° getempert wurden. In derselben Abhandlung wird auf Grund einer Präzisionsmessung mit Silber als Vergleichssubstanz die Gitterkonstante des Magnesium-Gallium-Spinells zu $8,279 \pm 0,003 \text{ \AA}$ angegeben.

2) Z. Krist. 78, 470. 1934 und Phil. Mag. 12, 404. 1931.

3) Die empirischen F -Kurven für Mg und O nach Bragg und West (Z. Krist. 69, 139. 1928) weichen bei kleinen Glanzwinkeln nur wenig von den entsprechenden von James und Brindley berechneten Kurven ab. In den Tabellen von James und Brindley scheint an beiden genannten Stellen für Mg^{+2} und Mg bei $\sin \theta/\lambda = 0,4$ ein Druckfehler vorzuliegen. Es soll dort wohl in beiden Fällen anstatt 5,05 richtig 6,05 heißen.

des hohen Streuvermögens von *Ga* wenig bemerkbar und spielen gerade in den kritischen Fällen keine Rolle.

Indizes ¹⁾	$\sin \vartheta$	$\sin \vartheta/\lambda$	$f(\vartheta)$	I.	II.	III.	IV.	V.
111	0,16	0,10 ₅	6	a.schwach ²⁾ ?	57	0	6	4
220	0,26	0,17	3,6	7	11	85	53	60
311	0,31	0,20	2,9	22	203	249	230	235
222	0,32	0,21	2,7	1 $\frac{1}{2}$	45	7	16	14
400	0,37	0,24	2,3	6	138	31	58	51
331	0,40	0,26	2,0	0	43	0	4	2
422	0,45	0,29	1,7	6	7	57	35	40
333 } 511 }	0,48	0,31	1,6	14	27 } 79 }	33 } 98 }	31 } 92 }	31 } 93 }
440	0,52	0,34	1,4	20	175	175	175	175
531	0,55	0,36	1,3	0	43	0,1	4	2
620	0,59	0,38	1,15	3	3	29	18	21
533	0,61	0,40	1,1	6 $\frac{1}{2}$	42	52	49	49
622	0,62	0,40	1,1	2 $\frac{1}{2}$ —3	53	14	24	22
444	0,64	0,42	1,05	1 $\frac{1}{2}$	40	7	15	12
711 } 551 }	0,66	0,43	1	0	13 } 13 }	0,05	1 } 1 }	0,6 } 0,6 }
642	0,69	0,45	1	3 $\frac{1}{2}$ —4	4	39	24	27
731 } 553 }	0,71	0,46	1	10	58 } 29 }	72 } 36 }	68 } 34 }	68 } 34 }
800	0,74	0,48	1	4	37	37	37	37
733	0,76	0,49	1	0	10	0,02	1	0,5
822 } 660 }	0,79	0,51	1	2	2 } 1 }	16 } 8 }	10 } 5 }	11 } 6 }
555 } 751 }	0,80	0,52	1	8	8 } 48 }	10 } 59 }	9 } 55 }	9 } 55 }
662	0,81	0,52 ₅	1	—2	32	9	15	13
840	0,83	0,54	1	3	74	11	26	22

Erklärungen zur Tabelle.

I. Beobachtete Intensitäten, Arealmessungen aus Photometerregistrammen, Kupferstrahlung. β -Strahlung ausgefiltert.

II—V. Berechnete Intensitäten:

II. 16zählige Punktlage von *Ga* besetzt, 8zählige von *Mg*.

III. Kationenverteilung im Sinne der Deutung von Barth und Posnjak.

IV. Regellose Verteilung der zwei- und dreiwertigen Kationen auf die 16- und 8zählige Punktlage.

1) Die Reflexe, zu deren Entstehung nur die *O*-Atome unter Annahme eines von $\frac{2}{3}a$ abweichenden Parameterwertes etwas beitragen, wurden in der Tabelle weggelassen. Sie wurden nicht beobachtet und können sich auch beim Parameterwert von $0,390a$ kaum bemerkbar machen.

2) Fällt innerhalb des zentralen Schwärzungsfleckes.

V. Es ist angenommen, die 8zählige Punktlage sei von *Mg* und *Ga* im Verhältnis 1 : 3 besetzt, die 16zählige im Verhältnis 3 : 5. Das heißt, bei an sich regelloser Verteilung sind die *Ga*-Atome in der 8zähligen Lage etwas häufiger vorhanden als in der 16zähligen Lage.

(Wo die berechneten Intensitäten in Widerspruch mit der Beobachtung stehen, ist dies durch kräftigere Lettern bezeichnet.)

Fall II erledigt sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Barth und Posnjak ohne weitere Diskussion. Die Unstimmigkeiten sind derart groß, daß dieser Fall gar nicht in Betracht gezogen werden kann. Auch eine kleine Änderung des *O*-Parameters bringt in diesem Falle kaum eine bessere Übereinstimmung.

Fall III, welcher der Annahme von Barth und Posnjak entsprechen würde, zeigt eine auffallende Diskrepanz zwischen Beobachtung und Berechnung im Falle der Reflexe (400) und (422). Diese beiden nahe beieinander liegenden Reflexe erscheinen gleich stark, vielleicht der zweite um ein geringes stärker, gewiß aber nicht doppelt so stark wie (400). Dazu kommen noch einige weniger auffallende Unstimmigkeiten.

Fall IV, berechnet unter Annahme des Vorliegens von „Mischkristallen“ mit unregelmäßiger Verteilung der zwei- und dreiwertigen Kationen, zeigt ein deutliches Mißverhältnis bei denselben Reflexen (400) und (422), indem sich nun (400) fast doppelt so stark wie (422) berechnet. Dazu ergibt sich noch für die Reflexe (620) und (622) ein berechnetes Intensitätsverhältnis, das gegenüber dem beobachteten umgekehrt ist. Allerdings ist diese Unstimmigkeit weniger stark ausgeprägt.

Fall V endlich, berechnet unter Annahme eines „Mischkristalles“ unter leichter Bevorzugung der 8zähligen Punktlage durch *Ga*, läßt sämtliche Diskrepanzen verschwinden und gibt durchwegs gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten, besonders wenn man in die 8zählige Punktlage noch etwas mehr *Ga* verlegt.

Ich habe nun untersucht, ob man durch leichte Änderung des *O*-Parameters eine Entscheidung zugunsten von Fall III, IV oder V treffen könne. Das gelingt aber nicht, weil sich eine solche Änderung des *O*-Parameters innerhalb der möglichen Grenzen gerade bei den kritischen Reflexen wenig bemerkbar macht. Geht man vom *O*-Parameter 0,375 *a* auf 0,390 *a* über, so berechnen sich z. B. folgende Intensitäten:

beobachtet	berechnet		
	Fall III	Fall IV	Fall V
400 6	29	54	47
422 6	55	33	38
620 3	26	15	18
622 —3	18	30	27
642 —4	43	27	30

In keinem der drei Fälle ergibt sich somit eine in allen Punkten befriedigende Übereinstimmung.

Schließlich war noch eine andere Möglichkeit in Erwägung zu ziehen und auf ihre Wirkung auf die Intensitäten zu prüfen. Ist der Verlauf der F -Kurve für Ga hinlänglich richtig angenommen?

Durch H. Mark und L. Szilard¹⁾ wurde auf das anormale Verhalten des Atomfaktors in der Umgebung einer Absorptionskante der bestrahlten Substanz aufmerksam gemacht. Quantitative Untersuchungen über die Abhängigkeit des Streuvermögens von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung wurden von A. H. Armstrong²⁾ und von R. W. G. Wyckoff³⁾ angestellt. Einen sehr wichtigen Beitrag zu dieser Frage haben kürzlich R. Glocker und K. Schäfer⁴⁾ geliefert, indem sie u. a. die Winkel- und Wellenlängen-Abhängigkeit des Atomfaktors von Eisen beiderseits der K -Absorptionskante bestimmten. Nach ihnen entspricht die Atomformfaktorkurve nach Thomas-Fermi gut nur bei Wellenlängen, welche von der Absorptionskante entfernt liegen, nahe bei ihr weicht sie sowohl auf der kurzwelligen Seite als auch auf der langwelligen Seite beträchtlich ab.

Die Absorptionskante für Gallium liegt nun bei $1,1902 \text{ \AA}$, die Wellenlänge von Kupfer K_α ist $= 1,539$, jene von Eisen $K_\alpha = 1,936 \text{ \AA}$. Das heißt, schon die Wellenlänge der Kupferstrahlung liegt vom Absorptionskantenwerte von Gallium ziemlich weit ab. Trotzdem kommt dadurch in die Intensitätsberechnung ein gewisses Unsicherheitsmoment hinein, das vielleicht nicht unterschätzt werden darf.

Ich habe nun versucht, die Intensitäten unter Annahme einer beträchtlich abgeänderten F -Kurve für Gallium zu berechnen. Für den Fall der strukturtheoretisch zu erwartenden Kationenverteilung beim Magnesium-Gallium-Spinell führt aber auch eine solche Annahme nicht zu einer wünschenswerten Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten⁵⁾, wohl aber können durch eine derartige Annahme eventuell die Unstimmigkeiten in Wegfall kommen, welche sich sonst unter Annahme des Vorschlages von Barth und Posnjak zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten ergeben, ohne daß dafür anderwärtige Unstimmigkeiten auftreten müssen. Ich verzichte auf eine Tabellierung dieser Berechnungsversuche, weil ich sie ohne experimentelle Kenntnis der eventuellen Abweichungen von der

1) Z. Physik **33**, 6988. 1925. 2) Physic. Rev. **34**, 931. 1929.

3) Physic. Rev. **35**, 215, 583, 1116. 1930.

4) Z. Physik **73**, 289. 1931.

5) Diese Möglichkeit der Kationenverteilung wird übrigens auch durch Annahmen mit Molybdänstrahlung vollkommen ausgeschlossen.

theoretischen F -Kurve des Galliums nur fiktiv durch generelle Herabsetzung des Streuvermögens von Gallium um durchschnittlich 25% unter Annahme einer im Bereiche der Möglichkeit liegenden Winkelabhängigkeit anstellen konnte¹⁾.

Gegen die Notwendigkeit einer derartigen Annahme scheint mir zu sprechen, daß die relativen Intensitäten auf Filmen mit Eisenstrahlung, deren Wellenlänge sehr weit von der Absorptionskante des Galliums entfernt ist, grundsätzlich nicht von jenen auf den Filmen mit Kupferstrahlung verschieden sind.

Ich muß also zu dem Schlusse kommen, daß, wie Barth und Posnjak betont haben, im Spinellgitter von $MgGa_2O_4$ eine der strengen Strukturtheorie entsprechende Verteilung der Kationen nicht vorliegt. Darüber hinaus würde ich es für am wahrscheinlichsten halten, daß die Kationen die 8- und 16zählige Punktlage regellos besetzen, daß aber die Ga -Atome in der 8zähligen Punktlage reichlicher vorhanden sind als eine statistische Verteilung erwarten lassen würde. Inwieweit dies eine Eigentümlichkeit des relativ rasch abgekühlten, künstlichen, kristallinen Spinellmaterials ist und ob dieses Verhalten dadurch gefördert wird, daß wie beim Magnesium-Gallium-Spinell zweiwertige und dreiwertige Kationen einander in der Raumbeanspruchung besonders nahestehen, kann nicht entschieden werden. Ferner ist es gegenwärtig nicht möglich zu zeigen, ob ähnliche Verhältnisse z. B. auch beim gemeinen Spinell $MgAl_2O_4$ oder beim Magnetit $FeFe_2O_4$ vorliegen. Jedoch geht aus den eingangs erwähnten Untersuchungen von F. Rinne und anderen Autoren hervor, daß ganz allgemein im Spinellgitter die gewöhnlich den zweiwertigen Kationen zugeschriebenen Positionen auch weitgehend von dreiwertigen Kationen besetzt sein können.

Vielen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, Göttingen, für die Überlassung des zur Untersuchung verwendeten Materials.

Mineralogisches Institut Tübingen, im Februar 1932.

Eingegangen am 17. März 1932.

1) Im Sinne der Ergebnisse von Glocker und Schäfer wurden bei der Berechnung bei kleineren Glanzwinkeln kleinere Abweichungen von der theoretischen F -Kurve angenommen, bei größeren Glanzwinkeln größere.

Stereochemie der Kristallverbindungen.

VIII. Geometrische Ableitung von Strukturtypen AB_3 .

Von

Werner Nowacki in Zürich.

(Mit 6 Textfiguren.)

Allgemeine Einleitung.

Als Fortsetzung der Arbeiten zur „Stereochemie der Kristallverbindungen“ von Niggli-Brandenberger-Laves (40, 41) wird im folgenden die Aufgabe gelöst, ausgezeichnete Strukturtypen von Verbindungen AB_3 und A_2B_3 deduktiv abzuleiten.

Die Voraussetzungen, welche erfüllt sein müssen, damit die anzuwendenden Methoden zu Recht bestehen, sind die:

1. Es soll sich in erster Linie um heteropolare Verbindungen handeln.
2. Eingehend werden nur die sog. „eentlichen“ Verbindungen AB_3 und A_2B_3 untersucht, bei denen sowohl die *A*- wie die *B*-Teilchen unter sich gleichwertig sind; läßt man diese Bedingung fallen, so wird man zu Verbindungstypen $AB'B_2$, $AB'B'B$, $AA'B_3$ usw. geführt.
3. Komplexbildungen irgend welcher Art werden außer acht gelassen; sie bilden den Übergang zu den Typen *A*, *AB*, AB_2 , ABC_2 , *ABC* und *ABCD*.

4. Die Gültigkeit des Symmetrieprinzips wird angenommen, d. h. es werden nur hochsymmetrische: kubische, hexagonale und rhomboedrische Konfigurationen abgeleitet.

5. Aus der Beobachtung hat sich ergeben, daß die *B*-Teilchen unter sich ein homogenes Baugitter im Sinne von Laves bilden. [(32), Kristallverbindungen 2. Art, (41), Arbeit III.]

6. Wenn immer möglich, soll die Struktur in *A* systemssymmorph und so gebaut sein, daß auch die *A*-Teilchen ein Gitter bilden (Gitterstruktur). Die Gitterstrukturen können zugunsten der Erreichung einer möglichst großen Koordinationszahl der *B* um *A* durch Netz-, Ketten- und Inselstrukturen (32) verdrängt werden.

In zweiter Linie kommen in A systemsamorphe Baupläne in Frage (Diskontinuuumsmethode D.M.).

7. Eine zweite Methode zur Deduktion ausgezeichnete Strukturen ist die Paulingsche Polyederbetrachtung (29, 47), bei der nach möglichen Polyederkonfigurationen gefragt wird. B -Teilchen = Ecken, A -Teilchen = Zentrum eines Polyeders; Koordinationsverbindungen (Polyedermethode P.M.).

8. Ausgehend von bekannten Strukturen AB ($NaCl$, $NiAs$) kann man durch kombinatorische Überlegungen Strukturen AB_3 und A_2B_3 finden [Kombinatorische Methode, K.M., (41), VI].

I. Diskontinuuumsmethode (D.M.).

Man sucht alle diejenigen kubischen, hexagonalen und rhomboedrischen Raumgruppen auf, die Punktlagen der Zähligkeit 1, 3 bzw. $k \cdot 1$, $k \cdot 3$ (k = ganze, positive Zahl) aufweisen, welche in A systemssymmetrisch (Vor. 6) sind und stellt die Bedingungen auf, unter denen die B -Teilchen ein Gitter bilden (Vor. 5). Das Resultat dieser Untersuchung wurde in Tabellen zusammengestellt, die ihrer Länge wegen nicht publiziert werden können. Man erhält so alle möglichen, die Voraussetzungen erfüllenden Strukturtypen. Da die Polyedermethode dieselben Haupttypen liefert, mögen diese dort ausführlich besprochen werden.

Solange die Symmetriebedingung von B verschieden ist von C_1 , ist es relativ einfach, die möglichen Gittertypen abzuleiten; sobald man es jedoch mit Punkten allgemeiner Lage (3 Parameter, mit Achsenverhältnis 4 unabhängige Größen) und mit einer großen Anzahl derselben zu tun hat (in den R. G.: Γ_h , C_3^1 , C_3^2 , C_3^3 , C_3^4 , C_3^5 , D_3^1 , D_3^2 , D_3^3 , D_3^4 , D_3^5 , C_3^1 , D_3^1 , D_3^2 , D_3^3 , D_3^4 , D_3^5 , C_6^1 , C_6^2 , C_6^3 , C_6^4 , C_6^5 , C_6^6 , D_6^1 , D_6^2 , D_6^3 , D_6^4 , D_6^5 , D_6^6 , D_6^7 , D_6^8 , D_6^9 , D_6^{10} , D_6^{11} , D_6^{12} , D_6^{13} , D_6^{14} , D_6^{15} , D_6^{16} , D_6^{17} , D_6^{18} , D_6^{19} , D_6^{20} , D_6^{21} , D_6^{22} , D_6^{23} , D_6^{24} , D_6^{25} , D_6^{26} , D_6^{27} , D_6^{28} , D_6^{29} , D_6^{30} , D_6^{31} , D_6^{32} , D_6^{33} , D_6^{34} , D_6^{35} , D_6^{36} , D_6^{37} , D_6^{38} , D_6^{39} , D_6^{40} , D_6^{41} , D_6^{42} , D_6^{43} , D_6^{44} , D_6^{45} , D_6^{46} , D_6^{47} , D_6^{48} , D_6^{49} , D_6^{50} , D_6^{51} , D_6^{52} , D_6^{53} , D_6^{54} , D_6^{55} , D_6^{56} , D_6^{57} , D_6^{58} , D_6^{59} , D_6^{60} , D_6^{61} , D_6^{62} , D_6^{63} , D_6^{64} , D_6^{65} , D_6^{66} , D_6^{67} , D_6^{68} , D_6^{69} , D_6^{70} , D_6^{71} , D_6^{72} , D_6^{73} , D_6^{74} , D_6^{75} , D_6^{76} , D_6^{77} , D_6^{78} , D_6^{79} , D_6^{80} , D_6^{81} , D_6^{82} , D_6^{83} , D_6^{84} , D_6^{85} , D_6^{86} , D_6^{87} , D_6^{88} , D_6^{89} , D_6^{90} , D_6^{91} , D_6^{92} , D_6^{93} , D_6^{94} , D_6^{95} , D_6^{96} , D_6^{97} , D_6^{98} , D_6^{99} , D_6^{100} , D_6^{101} , D_6^{102} , D_6^{103} , D_6^{104} , D_6^{105} , D_6^{106} , D_6^{107} , D_6^{108} , D_6^{109} , D_6^{110} , D_6^{111} , D_6^{112} , D_6^{113} , D_6^{114} , D_6^{115} , D_6^{116} , D_6^{117} , D_6^{118} , D_6^{119} , D_6^{120} , D_6^{121} , D_6^{122} , D_6^{123} , D_6^{124} , D_6^{125} , D_6^{126} , D_6^{127} , D_6^{128} , D_6^{129} , D_6^{130} , D_6^{131} , D_6^{132} , D_6^{133} , D_6^{134} , D_6^{135} , D_6^{136} , D_6^{137} , D_6^{138} , D_6^{139} , D_6^{140} , D_6^{141} , D_6^{142} , D_6^{143} , D_6^{144} , D_6^{145} , D_6^{146} , D_6^{147} , D_6^{148} , D_6^{149} , D_6^{150} , D_6^{151} , D_6^{152} , D_6^{153} , D_6^{154} , D_6^{155} , D_6^{156} , D_6^{157} , D_6^{158} , D_6^{159} , D_6^{160} , D_6^{161} , D_6^{162} , D_6^{163} , D_6^{164} , D_6^{165} , D_6^{166} , D_6^{167} , D_6^{168} , D_6^{169} , D_6^{170} , D_6^{171} , D_6^{172} , D_6^{173} , D_6^{174} , D_6^{175} , D_6^{176} , D_6^{177} , D_6^{178} , D_6^{179} , D_6^{180} , D_6^{181} , D_6^{182} , D_6^{183} , D_6^{184} , D_6^{185} , D_6^{186} , D_6^{187} , D_6^{188} , D_6^{189} , D_6^{190} , D_6^{191} , D_6^{192} , D_6^{193} , D_6^{194} , D_6^{195} , D_6^{196} , D_6^{197} , D_6^{198} , D_6^{199} , D_6^{200} , D_6^{201} , D_6^{202} , D_6^{203} , D_6^{204} , D_6^{205} , D_6^{206} , D_6^{207} , D_6^{208} , D_6^{209} , D_6^{210} , D_6^{211} , D_6^{212} , D_6^{213} , D_6^{214} , D_6^{215} , D_6^{216} , D_6^{217} , D_6^{218} , D_6^{219} , D_6^{220} , D_6^{221} , D_6^{222} , D_6^{223} , D_6^{224} , D_6^{225} , D_6^{226} , D_6^{227} , D_6^{228} , D_6^{229} , D_6^{230} , D_6^{231} , D_6^{232} , D_6^{233} , D_6^{234} , D_6^{235} , D_6^{236} , D_6^{237} , D_6^{238} , D_6^{239} , D_6^{240} , D_6^{241} , D_6^{242} , D_6^{243} , D_6^{244} , D_6^{245} , D_6^{246} , D_6^{247} , D_6^{248} , D_6^{249} , D_6^{250} , D_6^{251} , D_6^{252} , D_6^{253} , D_6^{254} , D_6^{255} , D_6^{256} , D_6^{257} , D_6^{258} , D_6^{259} , D_6^{260} , D_6^{261} , D_6^{262} , D_6^{263} , D_6^{264} , D_6^{265} , D_6^{266} , D_6^{267} , D_6^{268} , D_6^{269} , D_6^{270} , D_6^{271} , D_6^{272} , D_6^{273} , D_6^{274} , D_6^{275} , D_6^{276} , D_6^{277} , D_6^{278} , D_6^{279} , D_6^{280} , D_6^{281} , D_6^{282} , D_6^{283} , D_6^{284} , D_6^{285} , D_6^{286} , D_6^{287} , D_6^{288} , D_6^{289} , D_6^{290} , D_6^{291} , D_6^{292} , D_6^{293} , D_6^{294} , D_6^{295} , D_6^{296} , D_6^{297} , D_6^{298} , D_6^{299} , D_6^{300} , D_6^{301} , D_6^{302} , D_6^{303} , D_6^{304} , D_6^{305} , D_6^{306} , D_6^{307} , D_6^{308} , D_6^{309} , D_6^{310} , D_6^{311} , D_6^{312} , D_6^{313} , D_6^{314} , D_6^{315} , D_6^{316} , D_6^{317} , D_6^{318} , D_6^{319} , D_6^{320} , D_6^{321} , D_6^{322} , D_6^{323} , D_6^{324} , D_6^{325} , D_6^{326} , D_6^{327} , D_6^{328} , D_6^{329} , D_6^{330} , D_6^{331} , D_6^{332} , D_6^{333} , D_6^{334} , D_6^{335} , D_6^{336} , D_6^{337} , D_6^{338} , D_6^{339} , D_6^{340} , D_6^{341} , D_6^{342} , D_6^{343} , D_6^{344} , D_6^{345} , D_6^{346} , D_6^{347} , D_6^{348} , D_6^{349} , D_6^{350} , D_6^{351} , D_6^{352} , D_6^{353} , D_6^{354} , D_6^{355} , D_6^{356} , D_6^{357} , D_6^{358} , D_6^{359} , D_6^{360} , D_6^{361} , D_6^{362} , D_6^{363} , D_6^{364} , D_6^{365} , D_6^{366} , D_6^{367} , D_6^{368} , D_6^{369} , D_6^{370} , D_6^{371} , D_6^{372} , D_6^{373} , D_6^{374} , D_6^{375} , D_6^{376} , D_6^{377} , D_6^{378} , D_6^{379} , D_6^{380} , D_6^{381} , D_6^{382} , D_6^{383} , D_6^{384} , D_6^{385} , D_6^{386} , D_6^{387} , D_6^{388} , D_6^{389} , D_6^{390} , D_6^{391} , D_6^{392} , D_6^{393} , D_6^{394} , D_6^{395} , D_6^{396} , D_6^{397} , D_6^{398} , D_6^{399} , D_6^{400} , D_6^{401} , D_6^{402} , D_6^{403} , D_6^{404} , D_6^{405} , D_6^{406} , D_6^{407} , D_6^{408} , D_6^{409} , D_6^{410} , D_6^{411} , D_6^{412} , D_6^{413} , D_6^{414} , D_6^{415} , D_6^{416} , D_6^{417} , D_6^{418} , D_6^{419} , D_6^{420} , D_6^{421} , D_6^{422} , D_6^{423} , D_6^{424} , D_6^{425} , D_6^{426} , D_6^{427} , D_6^{428} , D_6^{429} , D_6^{430} , D_6^{431} , D_6^{432} , D_6^{433} , D_6^{434} , D_6^{435} , D_6^{436} , D_6^{437} , D_6^{438} , D_6^{439} , D_6^{440} , D_6^{441} , D_6^{442} , D_6^{443} , D_6^{444} , D_6^{445} , D_6^{446} , D_6^{447} , D_6^{448} , D_6^{449} , D_6^{450} , D_6^{451} , D_6^{452} , D_6^{453} , D_6^{454} , D_6^{455} , D_6^{456} , D_6^{457} , D_6^{458} , D_6^{459} , D_6^{460} , D_6^{461} , D_6^{462} , D_6^{463} , D_6^{464} , D_6^{465} , D_6^{466} , D_6^{467} , D_6^{468} , D_6^{469} , D_6^{470} , D_6^{471} , D_6^{472} , D_6^{473} , D_6^{474} , D_6^{475} , D_6^{476} , D_6^{477} , D_6^{478} , D_6^{479} , D_6^{480} , D_6^{481} , D_6^{482} , D_6^{483} , D_6^{484} , D_6^{485} , D_6^{486} , D_6^{487} , D_6^{488} , D_6^{489} , D_6^{490} , D_6^{491} , D_6^{492} , D_6^{493} , D_6^{494} , D_6^{495} , D_6^{496} , D_6^{497} , D_6^{498} , D_6^{499} , D_6^{500} , D_6^{501} , D_6^{502} , D_6^{503} , D_6^{504} , D_6^{505} , D_6^{506} , D_6^{507} , D_6^{508} , D_6^{509} , D_6^{510} , D_6^{511} , D_6^{512} , D_6^{513} , D_6^{514} , D_6^{515} , D_6^{516} , D_6^{517} , D_6^{518} , D_6^{519} , D_6^{520} , D_6^{521} , D_6^{522} , D_6^{523} , D_6^{524} , D_6^{525} , D_6^{526} , D_6^{527} , D_6^{528} , D_6^{529} , D_6^{530} , D_6^{531} , D_6^{532} , D_6^{533} , D_6^{534} , D_6^{535} , D_6^{536} , D_6^{537} , D_6^{538} , D_6^{539} , D_6^{540} , D_6^{541} , D_6^{542} , D_6^{543} , D_6^{544} , D_6^{545} , D_6^{546} , D_6^{547} , D_6^{548} , D_6^{549} , D_6^{550} , D_6^{551} , D_6^{552} , D_6^{553} , D_6^{554} , D_6^{555} , D_6^{556} , D_6^{557} , D_6^{558} , D_6^{559} , D_6^{560} , D_6^{561} , D_6^{562} , D_6^{563} , D_6^{564} , D_6^{565} , D_6^{566} , D_6^{567} , D_6^{568} , D_6^{569} , D_6^{570} , D_6^{571} , D_6^{572} , D_6^{573} , D_6^{574} , D_6^{575} , D_6^{576} , D_6^{577} , D_6^{578} , D_6^{579} , D_6^{580} , D_6^{581} , D_6^{582} , D_6^{583} , D_6^{584} , D_6^{585} , D_6^{586} , D_6^{587} , D_6^{588} , D_6^{589} , D_6^{590} , D_6^{591} , D_6^{592} , D_6^{593} , D_6^{594} , D_6^{595} , D_6^{596} , D_6^{597} , D_6^{598} , D_6^{599} , D_6^{600} , D_6^{601} , D_6^{602} , D_6^{603} , D_6^{604} , D_6^{605} , D_6^{606} , D_6^{607} , D_6^{608} , D_6^{609} , D_6^{610} , D_6^{611} , D_6^{612} , D_6^{613} , D_6^{614} , D_6^{615} , D_6^{616} , D_6^{617} , D_6^{618} , D_6^{619} , D_6^{620} , D_6^{621} , D_6^{622} , D_6^{623} , D_6^{624} , D_6^{625} , D_6^{626} , D_6^{627} , D_6^{628} , D_6^{629} , D_6^{630} , D_6^{631} , D_6^{632} , D_6^{633} , D_6^{634} , D_6^{635} , D_6^{636} , D_6^{637} , D_6^{638} , D_6^{639} , D_6^{640} , D_6^{641} , D_6^{642} , D_6^{643} , D_6^{644} , D_6^{645} , D_6^{646} , D_6^{647} , D_6^{648} , D_6^{649} , D_6^{650} , D_6^{651} , D_6^{652} , D_6^{653} , D_6^{654} , D_6^{655} , D_6^{656} , D_6^{657} , D_6^{658} , D_6^{659} , D_6^{660} , D_6^{661} , D_6^{662} , D_6^{663} , D_6^{664} , D_6^{665} , D_6^{666} , D_6^{667} , D_6^{668} , D_6^{669} , D_6^{670} , D_6^{671} , D_6^{672} , D_6^{673} , D_6^{674} , D_6^{675} , D_6^{676} , D_6^{677} , D_6^{678} , D_6^{679} , D_6^{680} , D_6^{681} , D_6^{682} , D_6^{683} , D_6^{684} , D_6^{685} , D_6^{686} , D_6^{687} , D_6^{688} , D_6^{689} , D_6^{690} , D_6^{691} , D_6^{692} , D_6^{693} , D_6^{694} , D_6^{695} , D_6^{696} , D_6^{697} , D_6^{698} , D_6^{699} , D_6^{700} , D_6^{701} , D_6^{702} , D_6^{703} , D_6^{704} , D_6^{705} , D_6^{706} , D_6^{707} , D_6^{708} , D_6^{709} , D_6^{710} , D_6^{711} , D_6^{712} , D_6^{713} , D_6^{714} , D_6^{715} , D_6^{716} , D_6^{717} , D_6^{718} , D_6^{719} , D_6^{720} , D_6^{721} , D_6^{722} , D_6^{723} , D_6^{724} , D_6^{725} , D_6^{726} , D_6^{727} , D_6^{728} , D_6^{729} , D_6^{730} , D_6^{731} , D_6^{732} , D_6^{733} , D_6^{734} , D_6^{735} , D_6^{736} , D_6^{737} , D_6^{738} , D_6^{739} , D_6^{740} , D_6^{741} , D_6^{742} , D_6^{743} , D_6^{744} , D_6^{745} , D_6^{746} , D_6^{747} , D_6^{748} , D_6^{749} , D_6^{750} , D_6^{751} , D_6^{752} , D_6^{753} , D_6^{754} , D_6^{755} , D_6^{756} , D_6^{757} , D_6^{758} , D_6^{759} , D_6^{760} , D_6^{761} , D_6^{762} , D_6^{763} , D_6^{764} , D_6^{765} , D_6^{766} , D_6^{767} , D_6^{768} , D_6^{769} , D_6^{770} , D_6^{771} , D_6^{772} , D_6^{773} , D_6^{774} , D_6^{775} , D_6^{776} , D_6^{777} , D_6^{778} , D_6^{779} , D_6^{780} , D_6^{781} , D_6^{782} , D_6^{783} , D_6^{784} , D_6^{785} , D_6^{786} , D_6^{787} , D_6^{788} , D_6^{789} , D_6^{790} , D_6^{791} , D_6^{792} , D_6^{793} , D_6^{794} , D_6^{795} , D_6^{796} , D_6^{797} , D_6^{798} , D_6^{799} , D_6^{800} , D_6^{801} , D_6^{802} , D_6^{803} , D_6^{804} , D_6^{805} , D_6^{806} , D_6^{807} , D_6^{808} , D_6^{809} , D_6^{810} , D_6^{811} , D_6^{812} , D_6^{813} , D_6^{814} , D_6^{815} , D_6^{816} , D_6^{817} , D_6^{818} , D_6^{819} , D_6^{820} , D_6^{821} , D_6^{822} , D_6^{823} , D_6^{824} , D_6^{825} , D_6^{826} , D_6^{827} , D_6^{828} , D_6^{829} , D_6^{830} , D_6^{831} , D_6^{832} , D_6^{833} , D_6^{834} , D_6^{835} , D_6^{836} , D_6^{837} , D_6^{838} , D_6^{839} , D_6^{840} , D_6^{841} , D_6^{842} , D_6^{843} , D_6^{844} , D_6^{845} , D_6^{846} , D_6^{847} , D_6^{848} , D_6^{849} , D_6^{850} , D_6^{851} , D_6^{852} , D_6^{853} , D_6^{854} , D_6^{855} , D_6^{856} , D_6^{857} , D_6^{858} , D_6^{859} , D_6^{860} , D_6^{861} , D_6^{862} , D_6^{863} , D_6^{864} , D_6^{865} , D_6^{866} , D_6^{867} , D_6^{868} , D_6^{869} , D_6^{870} , D_6^{871} , D_6^{872} , D_6^{873} , D_6^{874} , D_6^{875} , D_6^{876} , D_6^{877} , D_6^{878} , D_6^{879} , D_6^{880} , D_6^{881} , D_6^{882} , D_6^{883} , D_6^{884} , D_6^{885} , D_6^{886} , D_6^{887} , D_6^{888} , D_6^{889} , D_6^{890} , D_6^{891} , D_6^{892} , D_6^{893} , D_6^{894} , D_6^{895} , D_6^{896} , D_6^{897} , D_6^{898} , D_6^{899} , D_6^{900} , D_6^{901} , D_6^{902} , D_6^{903} , D_6^{904} , D_6^{905} , D_6^{906} , D_6^{907} , D_6^{908} , D_6^{909} , D_6^{910} , D_6^{911} , D_6^{912} , D_6^{913} , D_6^{914} , D_6^{915} , D_6^{916} , D_6^{917} , D_6^{918} , D_6^{919} , D_6^{920} , D_6^{921} , D_6^{922} , D_6^{923} , D_6^{924} , D_6^{925} , D_6^{926} , D_6^{927} , D_6^{928} , D_6^{929} , D_6^{930} , D_6^{931} , D_6^{932} , D_6^{933} , D_6^{934} , D_6^{935} , D_6^{936} , D_6^{937} , D_6^{938} , D_6^{939} , D_6^{940} , D_6^{941} , D_6^{942} , D_6^{943} , D_6^{944} , D_6^{945} , D_6^{946} , D_6^{947} , D_6^{948} , D_6^{949} , D_6^{950} , D_6^{951} , D_6^{952} , D_6^{953} , D_6^{954} , D_6^{955} , D_6^{956} , D_6^{957} , D_6^{958} , D_6^{959}

tagondodekaeder, d. i. Oktaeder + Pentagondodekaeder eine Struktur liefert, die in *A* gitterhaft ist, bei der die *B* Ketten bilden.

Es stellt sich nun folgendes Problem:

Auf wie viele Arten und in welcher Weise ist es möglich, z. B. Oktaeder so zu kombinieren, daß jede Oktaederecke (des stöchiometrischen Verhältnisses $1:3 = 2:6$ wegen) zwei Oktaedern angehört, daß alle Oktaederecken gleichwertig behandelt werden (Vor. 2), daß sie ein Gitter bilden (Vor. 5), daß sich die Konfiguration nach mindestens einer Raumrichtung periodisch ins Unendliche fortsetzt, daß eine möglichst hohe Symmetrie resultiert (Vor. 4)?

Prinzipiell ist zu sagen, daß das Problem der Kombination reziproker Formen von Isogonalpolyedern äquivalent ist mit dem Problem der Kugelpackungen, weil die *B*-Punkte, aufgefaßt als Zentren sich berührender Kugeln eine solche Packung ergeben. Würde man alle Raumgruppen eingehend topologisch nach Symmetrie- und Wirkungsbereichen (41a) untersuchen, d. h. alle möglichen Kugelpackungen ableiten, so müßte man nur diejenigen herausgreifen, bei denen sich die Kugelzentren z. B. zu Oktaedern zusammenfassen lassen, die Zentren dieser Oktaeder im richtigen stöchiometrischen Verhältnis mit *A*-Punkten besetzen, und man hätte alle möglichen Oktaederkombinationen abgeleitet. Dies Verfahren ist ganz analog der Ableitung sämtlicher Kugelpackungen in der Ebene, bzw. der Kombinationen reziproker Formen von Isogonalpolyedern (41a). Da dieser Weg sehr mühsam ist, wurden mögliche Strukturen auf rein anschaulich geometrischer Weise abgeleitet.

Die P.M. gestattet, dieselben Typen abzuleiten wie die D.M. mit folgender Ausnahme: Mittels der P.M. erhält man diejenigen Anordnungen nicht, welche durch homogene Deformation aus hochsymmetrischen entstehen entweder durch Variation des Achsenverhältnisses oder der Parameter.

Beispiel:

$$A: [\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1} | \bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \quad u = \frac{1}{3}, \text{ R. G.: } D_{3d}^6, C_{3v}^6.$$

$$B: [u\bar{u}o | \dots | \frac{1}{2} - u \quad \frac{1}{2} + u \quad \frac{1}{2} | \dots]$$

C_{3v}	C_2	C_{3v}	C_2	C_{3v}	C_2	C_{3v}	C_2	C_{3v}	C_2
$A \ 6 \ g \ 2 \ B$		$A \ 6 \ g \ 2 \ B$		$A \ 6 \ g \ 2 \ B$		$A \ 6 \ k \ 2 \ B$		$A \ 6 \ k \ 2 \ B$	
$\downarrow D_{3d}^6 \downarrow$		$\downarrow D_{3d}^6 \downarrow$		$\downarrow D_{3d}^6 \downarrow$		$\downarrow D_{3d}^6 \downarrow$		$\downarrow D_{3d}^6 \downarrow$	
6 <i>G</i>	12 <i>G</i>	6 <i>G</i>	6 <i>G</i>	8 <i>G</i>	6 <i>G</i>	2 <i>K</i> ¹	6 <i>G</i>	2 <i>K</i> ¹	8 <i>G</i>
1) <i>PdF</i> ₃ -Typ		2)		3)		4)		5)	
$c = 2\sqrt{2}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} < c < 2\sqrt{2}$	$c = \sqrt{\frac{3}{2}}$	$\frac{2}{3}\sqrt{3} < c < \sqrt{\frac{3}{2}}$	$c = \frac{2}{3}\sqrt{3}$					
$d_{AB} : d_A : d_B =$ 1 : 1,826 : 1,414		1 : 1,826 : 1,015						1 : 2,208 : 1,409	
Oktaeder	Rho., rez.	Rho., rez.	Rho., rez.						

1—5 erhält man durch die D.M.; die P.M. ergibt nur 1, den höchst symmetrischen Fall, da in 2—5 das Umgebungspolyeder der B um A die reziproke Form eines Rhomboeders ist, welches kein Isogonpolyeder ist. Nur, wenn das Rhomboeder zum Würfel wird, entsteht dessen reziproke Form, d. i. das Oktaeder als Isogonpolyeder. — Abgesehen von diesen niedrig symmetrischen Baumotiven ist die Ableitung nach der P.M. vollständig.

Jede Struktur wird charakterisiert durch:

Symbol (32),

Koordinaten von A und B ,

Abstandsverhältnis $d_{AB}:d_A:d_B$,

Vieldeutigkeit, mit Angabe der Gitterkomplexe nach Wyckoff (62),

Chemische Verbindungen, die diesem Typ angehören. Wenn hierüber nichts gesagt wird, ist experimentell nichts bekannt. ($[2a]$ bedeutet doppelte Kantenlänge, $[2c]$ doppeltes Achsenverhältnis).

a) Oktaederkonfigurationen:

a) Gitterstrukturen (Eckenberührung der Oktaeder).

Nr. 1. Idealisierter WO_3 -Typ.

(Einfache, kubische Gitter-Oktaederstruktur.)

O_A		D_{4h}	
A	6	g	2 B
\downarrow		O_h^1	\downarrow
6G			8G

$A: [000], B: [\frac{1}{2}00 | \curvearrowright]; Z = 4$

$d_{AB}:d_A:d_B = 1:2:1,414$

$(d_{AB} < d_B < d_A)$

(1a, 3b) in: $O_h^1, O^1, T_d^1, T_h^1, T^1$; $[2a]$ $O_h^6(8i, 24h), O_h^5(8e, 24c), O^3(8e, 24c), T_d^5(8i, 24h), T_h^3(8e, 24c)$.

WO_3 , trkl., C_i [Braekken (3)]; CFe_3 , rh., V_h^6 [Hendricks (27)]; ReO_3 , kub. [Biltz-Lehrer-Meisel (1a)].

Nr. 2. Doppelte, kubische Gitter-Oktaederstruktur.

T_d		V_d	
A	6	g	2 B
\downarrow		O_h^1	\downarrow
6G			8G

$A: [000 | \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], B: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 | \curvearrowright | \frac{1}{2}00 | \curvearrowright]; Z = 2$

$d_{AB}:d_A:d_B = 1:1,732:1$

$(d_{AB} = d_B < d_A)$

Diese Struktur besteht aus zwei um $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ gegeneinander verschobenen Oktaederkombinationen Nr. 1.

(2a, 6e) in $O_h^1, O_h^3, O_h^2, O^3, T_d^4, T_d^3, T_h^5, T_h^3, T^3$; (16h, 48i) in $O_h^3, [2a]$.

Wegen $d_{AB} = d_B < d_A$ höchstens bei kompliziertem dreiwertigen Anion oder $A = \text{Anion}$, $B = \text{Kation}$ zu erwarten [Niggli, Arbeit VI (41)].

Nr. 3. NFe_3 -Typ. (Hexagonale Gitter-Oктаederstruktur.)

[Persp. Fig. in (26)].

D_3	C_2
A 6 g 2 B	
↓ D_6^6 ↓	
6 G	12 G

A: $[\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3} | \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}]$, B: $[\frac{1}{3}\frac{1}{3}0 | \dots | \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2} | \dots]$; Z = 2
(hex. Packung)

$c = \frac{2}{3}\sqrt{2} = 0,943$ $d_{AB}:d_A:d_B = 1:1,826:1,414$

$(d_{AB} < d_B < d_A)$

D_6^6 (c, g), C_6^6 (b, c).

NFe_3 , hex. [Hendricks (26)]; CrO_3 , rh. [pseudo hex., Braekken (2); rh., V_h^{17} , Wooster (61), O-Tetraeder, 2. Modifikation (?)].

Nr. 4. Idealisierter PdF_3 -Typ. (Rhomboedrische Gitter-Oктаederstruktur.)

C_{3i}	C_2
A 6 g 2 B	
↓ D_{3d}^6 ↓	
6 G	12 G

A: $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} | \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}]$ (rho. Koord.)

Z = 2 bzw. 6

B: $[\frac{1}{4}\frac{3}{4}0 | \curvearrowright | \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2} | \curvearrowright]$ (hex. Packung) $c = 2\sqrt{2} = 2,828$

$d_{AB}:d_A:d_B = 1:1,826:1,414$

$\alpha = 53^\circ 47'$

$(d_{AB} < d_B < d_A)$

[Vgl. Fig. 3 in (7).]

D_{3d}^6 (b, e), C_{3v}^6 (a, b).

AlF_3 , idealisiert, hex., D_3^1 [Ketelaar (34)]; FeF_3 , CoF_3 , RhF_3 , PdF_3 [Ebert (7), D_{3d}^6 ; Ketelaar (34), D_3^1].

β) Netzstrukturen (Kantenberührung der Oktaeder).

Nr. 5. Hexagonale Netz-Oктаederstruktur (4).

D_3	C_2
A 6 n 2 B	
↓ D_6^6 ↓	
3 N^1	12 G

A: $[\frac{1}{3}\frac{2}{3}0 | \frac{2}{3}\frac{1}{3}0]$ Z = 2, $c = \frac{2}{3}\sqrt{2} = 0,943$

B: $[\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3} | \dots | \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3} | \dots]$ (hex. Packung)

$d_{AB}:d_A:d_B = 1:1,414:1,414$

$(d_{AB} < d_A = d_B)$

Die Oktaederschicht ist allein von der Zusammensetzung $AB_6 = AB_3$. Alle aus ihr ableitbaren Strukturen unterscheiden sich nur in der Aufeinanderfolge der Schichten gegeneinander. [Analogon zu $CdCl_2$ - und CdJ_2 -Strukturen (41), VI.]

D_6^6 (c, g), C_6^6 (b, c), D_{3d}^1 (c, k), C_{3i}^1 (d, g). Nicht verwirklicht; hingegen der rho. Typ, bei dem die Raumerfüllung durch die rho. Anordnung besser ist.

Nach Pauling (47a) kristallisiert Hydrargyllit $Al(OH)_3$ in Oktaederschichten dieser Art; hingegen steht die Anordnung der Schichten übereinander noch nicht fest.

Nr. 6. BiJ_3 -Typ. (Rhomboedrische Netz-Oктаederstruktur.)

C_3	C_1
A 6 n 2 B	
↓ C_{3i}^2 ↓	
3 N^1	12 G

A: $[\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3} | \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}]$ (rho. Koord.), Z = 2 bzw. 6

B: $[\frac{1}{12}\frac{3}{4}\frac{5}{12} | \curvearrowright | \frac{11}{12}\frac{1}{4}\frac{7}{12} | \curvearrowright]$ (hex. Packung)

$c = 2\sqrt{2} = 2,828$, $\alpha = 53^\circ 47'$

$d_{AB}:d_A:d_B = 1:1,414:1,414$ ($d_{AB} < d_B = d_A$)

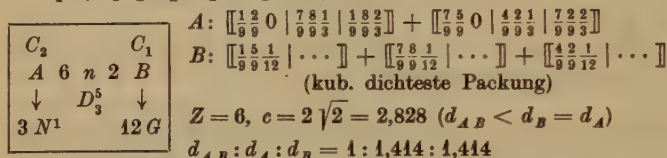
Ist der Schwerpunkt der ersten Schicht in (hex.) $[\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]$, so derjenige der zweiten in $[\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}]$, der dritten in $[\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}]$. Die vierte Schicht ist wieder mit der ersten

identisch. Da die Symmetriebedingung von B gleich C_1 ist, wurde dieser Typ nach der D.M. nicht erhalten [persp. Fig. in (1)].

$$C_3^2 i(c, f).$$

BiJ_3, SbJ_3, AsJ_3 [Braekken (1); Heyworth (28)].

Nr. 7. $CrCl_3$ -Typ. (Hexagonale Netz-Oktaederstruktur (2), in A systems-amorph.) [Vgl. persp. Fig. in (59).]

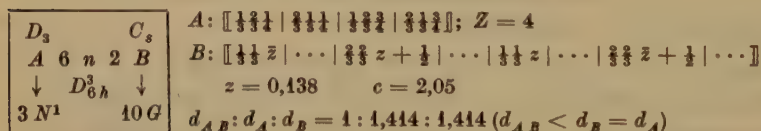


Dieser Typ ergibt sich, wenn man nach einer Struktur sucht, die aufgebaut aus Oktaederschichten Nr. 5 für B nicht die hexagonale, sondern kubisch dichteste Packung aufweist. Ist der Schwerpunkt der ersten Schicht in $\left[\begin{smallmatrix} 4 & 8 & 0 \\ 9 & 9 & 0 \end{smallmatrix} \right]$ bzw. $\left[\begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right]$, so derjenige der zweiten in $\left[\begin{smallmatrix} 1 & 5 & 1 \\ 9 & 9 & 12 \end{smallmatrix} \right]$ bzw. $\left[\begin{smallmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{smallmatrix} \right]$, der dritten in $\left[\begin{smallmatrix} 4 & 5 & 2 \\ 9 & 9 & 12 \end{smallmatrix} \right]$ bzw. $\left[\begin{smallmatrix} 0 & 2 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{smallmatrix} \right]$. Die vierte Schicht ist identisch mit der ersten. Diese Struktur ist in A systems-amorph, weist zusammengesetzte Punktlagen auf. Dafür ist die kubisch dichteste Packung für die B -Teilchen vorhanden.

$$D_3^5 (b + b, c + c + c), C_3^3 (a + a, a + \dots + a).$$

$CrCl_3$ [Wooster (59)]; $AlCl_3$ (?), [Laschkarew (34)] »rho. Packung« mit $c/a = 2,45 = 2\sqrt{\frac{3}{2}}$ = Achsenverhältnis der kubisch-flächenzentrierten Packung in rho.-hexagonaler Aufstellung. Da Al und Cr sich sehr gut ersetzen, ist es wahrscheinlich, daß $AlCl_3$ zum $CrCl_3$ -Typ gehört, der für Cl kubisch flächenzentrierte Packung aufweist. [Molekularvolumina 55,2 bzw. 54,7.] Die Struktur von Laschkarew ist vermutlich falsch.

Nr. 8. Hexagonale Netz-Oktaederstruktur (3).



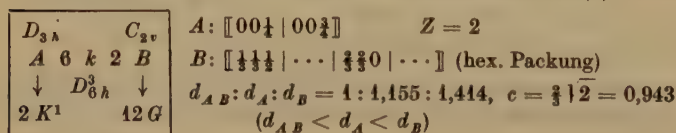
Die Oktaederschicht von Nr. 5 enthält in sich keine Spiegelebene parallel (0001). Spiegelt man die Schicht an einer Ebene parallel (0001), so resultiert obige Struktur Nr. 8.

$$D_{6h}^3 (d, k), C_{6h}^2 (f, i), D_{3d}^4 (d, g).$$

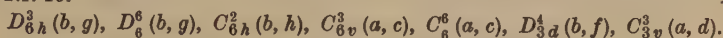
Erfahrungsgemäß ist 12 die häufigere Koordinationszahl als die hier vorhandene Zahl 10.

γ) Kettenstrukturen (flächenberührende Oktaeder).

Nr. 9. Hexagonale Ketten-Oktaederstruktur (1).



Das Baumotiv dieser Struktur ist die Oktaederkette, die durch das Aufeinanderlegen von Oktaedern parallel ein und demselben Flächenpaar [|| (0001)] entsteht und für sich schon die Zusammensetzung $AB_6 = AB_3$ aufweist. Die beiden einfachsten und höchstsymmetrischen Anordnungen solcher Oktaederketten sind Nr. 9 und Nr. 10.



Nr. 10. Hexagonale Ketten-Oktaederstruktur (2).

D_{3d}	C_{2v}	$A: [00\frac{1}{2} 00\frac{3}{2}]$	$Z = 2$
$A \ 6 \ k \ 2 \ B$		$B: [\frac{1}{6}\frac{5}{6}0 \dots \frac{5}{6}\frac{1}{6}\frac{1}{2} \dots]$	$c = \sqrt{\frac{8}{3}} = 0,817$
$\downarrow \ D_{6h}^4 \ \downarrow$		$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 1,455: 1,414$	
$2 \ K^1$	$8 \ G$	$(d_{AB} < a_A < d_B)$	

$D_{6h}^4(a, h), D_6^6(a, h), C_{6h}^2(b, h), C_{6v}^4(a, c), C_6^6(a, c), D_{3h}^4(a, h), D_{3d}^2(b, h), C_{3v}^4(a, c).$

Gemäß der dritten Paulingschen Regel (47), werden Nr. 9 und 10 in der Wirklichkeit selten sein, oder doch nur bei sehr großen Abständen d_{AB} auftreten.

Anhangsweise seien einige Oktaederkombinationen von »uneigentlichen« Verbindungen AB_3 genannt.

Nr. 11. Hexagonale Netz-Oktaederstruktur. (Eckenberührung.)

V_h	V_h, C_{2v}	$A: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \frac{1}{2}00 0\frac{1}{2}0]$
$A \ 6 \ n \ 2 \ B$		$B: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \dots] + [u\bar{u}0 \dots \bar{u}\bar{u}0 \dots] \ (u = 0,21)$
$\downarrow \ D_{6h}^1 \ \downarrow$		$Z = 3, c = 0,518$
$4 \ N^1$	$8 \ G$	$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 1,931: 1,414 \ (d_{AB} < d_B < d_A)$

Dieser Strukturtyp ist in A systemsamorph, in B zusammengesetzt; die B -Punkte sind ungleichwertig, weisen noch dieselbe Koordinationszahl auf, während die Umgebungsformen für die $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} | \dots]$ und $[u\bar{u}0 | \dots]$ verschieden sind.

Andere derartige Kombinationen sind:

Nr. 12. Tetragonale Netz-Oktaederstruktur. (Eckenberührung.)

C_{4h}	C_{4h}, C_{2v}	$A: [000 \frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$
$A \ 6 \ n \ 2 \ B$		$B: [00\frac{1}{2} \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}] + [uv0 \dots]$
$\downarrow \ D_{4h}^5 \ \downarrow$		$(B = 9G, c = 0,732)$
$4 \ N^1$	$8,9 \ G$	

Bei den Strukturen Nr. 11 und 12 sind die B -Teilchen ganz ungleichwertig und weisen verschiedene Symmetriebedingungen auf, so daß das Fehlen in der Natur plausibel ist.

Nr. 13. Hexagonale Oktaederstruktur. (Eckenberührung.) (Vgl. Fig. 1.)

Der Winkel α , den zwei Kanten von zwei sich in einer Ecke berührenden Oktaedern bilden, kann folgende Werte annehmen (B gitterhaft!):

$$\begin{aligned} \alpha &= 60^\circ \text{ (Nr. 3, } NFe_3\text{-Typ)} \\ 60^\circ &< \alpha < 90^\circ \\ \alpha &= 90^\circ \\ 90^\circ &< \alpha < 120^\circ \text{ (vgl. Fig. 1)} \\ \alpha &= 120^\circ \text{ (Nr. 1, id. } WO_3\text{-Typ)} \end{aligned}$$

Es resultieren hexagonale Strukturen, die eine ganze Deformationsreihe bilden. Je nach der Größe von a ergeben sich verschieden viele Lagen, bis wieder ein identisches Oktaeder kommt.

Von der Deformationsreihe Nr. 13 sind die beiden einfachsten Vertreter Nr. 1 und 3 realisiert.

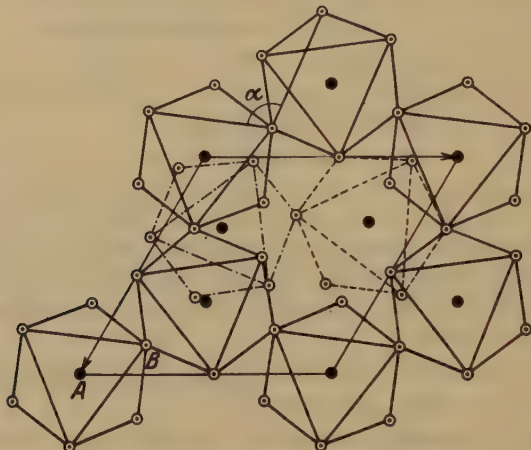


Fig. 1. Hexagonale Oktaederstruktur.

b) Kubooktaederkonfigurationen.

Nr. 14. $AuCu_3 = L12$ -Typ. (Kubische Gitter-Kubooktaederstruktur, Berührung an Würfelflächen.)

O_h	D_{4h}
$A \ 12 \ g \ 4 \ B$	
\downarrow	O_h
$6 \ G$	$8 \ G$

$$A: [000], B: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 | \curvearrowright], Z = 4$$

$$d_{AB}:d_A:d_B = 1:1,414:1$$

$$(d_{AB} = d_B < d_A)$$

Kubooktaeder müssen derart kombiniert werden, daß jede Ecke 4 andern Kubooktaedern angehört ($AB_{12} = AB_3$). Die einzige Möglichkeit ist Nr. 14.

(1 a , 3 a bzw. 1 b , 3 b) in $O_h^1, O_h^1, T_d^1, T_h^1, T^1$.

O_h^8 (8 i , 24 c bzw. 8 e , 24 h), O_h^5 (8 e , 24 a), O^8 (8 e , 24 a), T_d^5 (8 i , 24 c bzw. 8 e , 24 h), T_h^3 (8 e , 24 a). [2 a].

$AuCu_3, PdCu_3, PtCu_3$ (Strukturbericht [Str.], S. 486, 502, 505).

c) Kombinationen von hexagonalen Prismen (+ Pinakoiden).

α) Berührung an Pinakoid und hexagonaler Prismenfläche.

Nr. 15. Hexagonale Ketten — hex.-Prismenstruktur (1).

D_{3h}	C_{2v}
$A \ 12 \ k \ 4 \ B$	
\downarrow	D_{6h}
$2 \ K^1$	$5 \ G$

$$A: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3} | \frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]$$

$$Z = 2$$

$$B: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}0 | \dots | \frac{1}{3}\frac{1}{3}0 | \dots]$$

$$c = 0,333$$

$$d_{AB}:d_A:d_B = 1:0,894:0,894$$

$$(d_A = d_B < d_{AB})$$

$D_{6h}^1(c, k)$, $D_6^1(c, k)$, $C_{6h}^1(c, k)$, $C_{6v}^1(b, d)$, $C_6^1(b, d)$, $D_{3d}^3(d, h)$, $D_{3d}^1(c, k)$, $C_{3i}^1(d, g)$.
 $D_{6h}^4(f, j)$, $D_{6h}^3(c, k)$, $D_{6h}^2(c, l)$, $D_6^6(f, i)$, $C_{6v}^2(b, d)$, $D_{3d}^4(d, g)$, $D_{3d}^2(f, i)$. [2 c].

β) Berührung an Pinakoid und hexagonaler Prismenkante.

Nr. 16. Hexagonale Ketten — hex.-Prismenstruktur (2).

D_{6h}	V_A	$A: \llbracket 00\frac{1}{2} \rrbracket, B: \llbracket \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \mid \dots \rrbracket$
$A \ 12 \ k \ 4 \ B$		$Z = 1, c = \frac{1}{2}$
$\downarrow \ D_{6h}^1 \ \downarrow$		$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 0,894: 0,894$
$2 \ K^1 \ \quad \quad 6 \ G$		$(d_A = d_B < d_{AB})$

$D_{6h}^1(b, f)$, $D_6^1(b, f)$, $C_{6h}^1(b, f)$, $C_{6v}^1(a, c)$, $C_6^1(a, c)$, $D_{3h}^3(b, f)$, $C_{3h}^1(b, j)$, $D_{3d}^3(b, e)$, $D_{3d}^1(b, f)$, $D_3^2(b, e)$, $D_3^1(b, j)$, $C_{3v}^2(a, c)$, $C_{3v}^1(a, d)$, $C_{3i}^1(b, f)$, $C_3^1(a, d)$.

$D_{6h}^4(b, g)$, $D_{6h}^3(a, f)$, $D_{6h}^2(a, g)$, $D_6^6(a, h)$, $C_{6v}^2(a, g)$, $C_{6v}^1(a, c)$, $C_{6v}^3(a, c)$, $C_6^6(a, c)$, $C_6^4(a, c)$, $D_{3h}^4(a, h)$, $D_{3h}^2(a, k)$, $D_{3d}^4(b, f)$, $C_{3v}^4(a, c)$, $C_{3v}^3(a, d)$. [2 c].

Als uneigentliche Struktur sei erwähnt:

Nr. 17. Hexagonale Ketten — hex.-Prismenstruktur (3).

$D_{6h}, D_{3h} \ C_3$	$A: \llbracket 000 \rrbracket + \llbracket 00\frac{1}{2} \rrbracket + \llbracket \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \mid \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \rrbracket$
$A \ 12 \ k \ 4 \ B$	$\quad \quad \quad D_{6h} \quad \quad \quad D_{3h}$
$\downarrow \ D_{6h}^1 \ \downarrow$	$B: \llbracket \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \mid \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \mid \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \mid \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \mid \dots \rrbracket, Z = 4$
$2 \ K^1 \ \quad \quad 5 \ G$	$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 0,895: 0,895, c = \frac{2}{3}$

Dieser Typus entsteht, wenn man auf einer Schicht lückenlos aneinandergerichtet, hexagonale Prismen (der Zusammensetzung $AB_{12} = AB_4$) auf ein Drittel derselben hexagonale Prismen setzt, worauf sich das Motiv $\frac{3}{3+1}$ periodisch wiederholt und eine Verbindung $AB_{\frac{12}{3+1}} = AB_3$ resultiert, deren A-Lagen zusammengesetzt sind.

d) Kombinationen von trigonalen Prismen (+ Pinakoiden).

Trigonale Prismen müssen so angeordnet werden, daß jede Ecke zwei Prismen angehört ($AB_{\frac{6}{2}} = AB_3$), wobei Ecken-, Kanten- und Flächenberührungen möglich sind.

α) Eckenberührung der trigonalen Prismen.

Es ergeben sich folgende Strukturtypen:

Nr. 18. Hexagonale Gitter — trig.-Prismenstruktur (1).

C_{3h}	C_2	$A: \llbracket \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \mid \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \rrbracket$
$A \ 6 \ g \ 2 \ B$		$B: \llbracket uu0 \mid \dots \mid uu\frac{1}{2} \mid \dots \rrbracket, \frac{1}{2} < u < \frac{1}{2}$
$\downarrow \ D_{3h}^4 \ \downarrow$		
$6 \ G \ \quad \quad 8 \ G$		

$D_{3h}^4(c, g)$, $C_{3v}^4(b, c)$.

Nr. 19. Hexagonale Gitter — trig.-Prismenstruktur (2).

C_{3h}	C_2	$A: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$	$Z = 2$
$A \ 6 \ g \ 2 \ B$		$B: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \dots \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \dots]$	$c = \frac{2}{3}\sqrt{3} = 1,155$
$\downarrow \ D_{3h}^4 \ \downarrow$		$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 1,852: 1,309$	
$6 \ G \ \quad \quad 8 \ G$		$(d_{AB} < d_B < d_A)$	

$$D_{3h}^4(c, g), C_{3v}^4(b, c).$$

Nr. 20. Hexagonale Gitter — trig.-Prismenstruktur (3).

D_{3h}	C_{2h}	$A: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$	$Z = 2$
$A \ 6 \ g \ 2 \ B$		$B: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \dots \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \dots]$	$c = 1$
$\downarrow \ D_{6h}^4 \ \downarrow$		$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 2: 1,309$	
$6 \ G \ \quad \quad 6 \ G$		$(d_{AB} < d_B < d_A)$	

$$D_{6h}^4(c, g), D_6^6(c, g), C_{6h}^4(c, i), C_{6v}^6(b, c), C_6^6(b, c), D_{3h}^4(c, g), D_{3d}^2(c, g), C_{3v}^4(b, c).$$

Nr. 21. Rhomboedrische Gitter — trig.-Prismenstruktur.

D_3	C_2	$A: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], B: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \curvearrowright]$ (rho. Koord.)	
$A \ 6 \ g \ 2 \ B$		$Z = 1, c = \sqrt{3} = 1,732$	
$\downarrow \ D_3^7 \ \downarrow$		$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 1,851: 1,309$	
$6 \ G \ \quad \quad 8 \ G$		$(d_{AB} < d_B < d_A)$	

$$D_3^7(b, d), C_3^4(a, b).$$

 β) Kantenberührung der trigonalen Prismen. (\parallel [0001]).

Nr. 22. Hexagonale Netz — trig.-Prismenstruktur (1).

C_{3h}	C_2	$A: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$	$Z = 2$
$A \ 6 \ n \ 2 \ B$		$B: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \dots \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \dots]$	$c = \frac{2}{3}\sqrt{3} = 1,155$
$\downarrow \ D_{3h}^3 \ \downarrow$		$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 1,309: 1,309$	
$3 \ N^1 \ \quad \quad 8 \ G$		$(d_{AB} < d_B = d_A)$	

$$D_{3h}^3(c, i), D_3^2(d, g).$$

Nr. 23. Hexagonale Netz — trig.-Prismenstruktur (2).

D_{3h}	C_{2v}	$A: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$	$Z = 2$
$A \ 6 \ n \ 2 \ B$		$B: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \dots \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \dots]$	$c = 1$
$\downarrow \ D_{6h}^4 \ \downarrow$		$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 2: 1,732$	
$3 \ N^1 \ \quad \quad 6 \ G$		$(d_{AB} < d_B < d_A)$	

$$D_{6h}^4(c, i), D_6^1(c, i), C_{6h}^1(c, i), D_{3h}^3(c, i), D_{3d}^3(d, i), D_{3d}^1(d, k), D_3^2(d, g), C_{3i}^1(d, g), D_{6h}^4(f, k), D_{6h}^3(c, k), D_6^6(f, i), C_{6h}^2(f, i), D_{3h}^4(f, i), D_{3d}^4(d, g), D_{3d}^3(f, i), [2c].$$

Nr. 24. Hexagonale Netz — trig.-Prismenstruktur (3).

$$A: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 | \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} | \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 | \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}] (C_{3h}) (3 N^1), c = 2,097$$

$$B: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}v | \frac{1}{2}\frac{1}{2}v | \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} + v | \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} - v | \dots] (C_2) (10 G), v = 0,14$$

$$D_{6h}^3(c, k), D_6^6(f, i).$$

γ) Pinakoidale Berührung der trigonalen Prismen.

Nr. 25. Hexagonale Gitter — trig.-Prismenstruktur (4).

D_{3h}	C_{2v}	$A: [\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3} \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]$	$Z = 2$
$A \ 6 \ g \ 2 \ B$		$B: [\frac{5}{6}\frac{1}{6}\frac{1}{6} \dots \frac{1}{6}\frac{5}{6}\frac{3}{6} \dots]$	$c = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,817$
$\downarrow \quad D_{6h}^4 \quad \downarrow$		$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 2,45: 1,732$	
$6 \ G \quad \quad \quad 8 \ G$		$(d_{AB} < d_B < d_A)$	

$D_{6h}^4(c, h), D_6^6(c, h), C_{6h}^2(c, h), C_{6v}^4(b, c), C_6^6(b, c), D_{3h}^4(c, h), D_{3d}^3(d, i), D_{3d}^2(c, h), D_3^2(d, g), C_{3v}^3(b, c), C_{3i}^3(d, g).$

Nr. 26. Hexagonale Ketten — trig.-Prismenstruktur (4).

D_{3h}	C_{2v}	$A: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}0 \frac{2}{3}\frac{1}{3}0]$	$Z = 2$
$A \ 6 \ k \ 2 \ B$		$B: [v\bar{v}\frac{1}{2} \dots \bar{v}v\frac{1}{2} \dots]$	$v = 0,21$
$\downarrow \quad D_{6h}^1 \quad \downarrow$		$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 1,307: 1,307$	$c = 0,21$
$2 \ K^1 \quad \quad \quad 6 \ G$		$(d_{AB} < d_B = d_A)$	

$D_{6h}^1(d, l), D_6^1(d, l), C_{6h}^1(d, j), C_{6v}^1(b, e), C_6^1(b, d), D_{3h}^3(d, j), D_{3d}^3(d, i), D_{3d}^1(d, i), D_3^2(d, g), C_{3v}^2(b, d), C_{3i}^1(d, g).$

$D_{6h}^3(c, i), D_{6h}^2(g, k), C_{6v}^3(b, d), C_{6v}^2(b, d), D_{3d}^4(d, g). [2c].$

Nr. 27. Hexagonale Ketten — trig.-Prismenstruktur (2).

D_{3h}	C_{2v}	$A: [00\frac{1}{2}], B: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}0 \dots]$
$A \ 6 \ k \ 2 \ B$		$Z = 1, c = \frac{\sqrt{3}}{3} = 0,577$
$\downarrow \quad D_{3h}^3 \quad \downarrow$		$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 1,309: 1,309$
$2 \ K^1 \quad \quad \quad 8 \ G$		$(d_{AB} < d_B = d_A)$

$D_{3h}^3(b, f), C_{3h}^1(b, j), D_3^2(b, e), C_{3v}^2(a, c), C_3^1(a, d).$

$D_{3h}^3(b, g), C_{3v}^3(a, c). [2c].$

Nr. 27a. Hexagonale Ketten — trig.-Prismenstruktur (3).

D_{3h}	C_{2v}	$A: [00\frac{1}{2}], B: [uu0 \dots]$
$A \ 6 \ k \ 2 \ B$		$Z = 1, \frac{1}{3} < u < \frac{1}{2}$
$\downarrow \quad D_{3h}^3 \quad \downarrow$		
$2 \ K^1 \quad \quad \quad 6 \ G$		

R. G. wie bei Nr. 27.

Nr. 28. Hexagonale Ketten — trig.-Prismenstruktur (4).

D_{3h}	C_{2v}	$A: [00\frac{1}{2}], B: [\frac{5}{6}\frac{5}{6}0 \dots]$
$A \ 6 \ k \ 2 \ B$		$Z = 1, c = \frac{1}{2}$
$\downarrow \quad D_{3h}^1 \quad \downarrow$		$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 1,309: 1,309$
$2 \ K^1 \quad \quad \quad 6 \ G$		$(d_{AB} < d_B = d_A)$

$D_{3h}^1(b, j), C_{3h}^1(b, j), D_3^1(b, j), C_{3v}^4(a, d), C_3^1(a, d).$

$D_{3h}^2(a, k). [2c].$

Nr. 29. Hexagonale Ketten — trig.-Prismenstruktur (5).

C_{3h}	C_3	
A	6	k
2	K^1	$6G$
\downarrow	C_{3h}^1	\downarrow

$$A: [[000]], B: [[uv\frac{1}{2}|\dots]]$$

$$Z = 1$$

$$C_{3h}^1(a, k), C_3^1(a, d).$$

Nr. 30. Hexagonale Ketten — trig.-Prismenstruktur (6).

C_{3h}	C_3	
A	6	k
2	K^1	$5, 6, 7G$
\downarrow	C_{6h}^1	\downarrow

$$A: [[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$$

$$B: [[uv0|\dots|\bar{u}\bar{v}0|\dots]]$$

$$Z = 2$$

$$C_{6h}^1(d, j), C_6^1(b, d), C_{3i}^1(d, g).$$

Nr. 31. Hexagonale Ketten — trig.-Prismenstruktur (7).

C_{3h}	C_3	
A	6	k
2	K^1	$4, 6, 6G$
\downarrow	D_{3h}^1	\downarrow

$$A: [[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$$

$$B: [[uv\frac{1}{2}|\dots|vu\frac{1}{2}|\dots]]$$

$$Z = 2$$

$$D_{3h}^1(c, h), C_{3v}^1(b, c).$$

Nr. 32. Hexagonale Ketten — trig.-Prismenstruktur (8).

C_{3h}	C_3	
A	6	k
2	K^1	$5G$
\downarrow	D_{3h}^2	\downarrow

$$A: [[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$$

$$B: [[uv0|\dots|vu0|\dots]]$$

$$Z = 2$$

$$D_{3h}^2(d, j), D_3^2(d, g).$$

Die Typen Nr. 25—32 weisen alle als Baumotiv eine Kette von trigonalen Prismen mit pinakoidaler Berührung auf, die für sich die Zusammensetzung $AB_6^2 = AB_3$ hat. Die verschiedenen Strukturen ergeben sich durch mannigfaltige Anordnungsmöglichkeiten solcher Ketten trigonaler Prismen.

Nr. 15—32 als Kombinationen von hexagonalen bzw. trigonalen Prismen (+ Pinakoiden) sind nicht beobachtet worden. Das Oktaeder wird der höheren Symmetrie wegen gegenüber dem trigonalen Prisma bevorzugt. Außerdem entstehen Abstandsverhältnisse der Art: $d_A = d_B < d_{AB}$ bei den Strukturen mit hexagonalen Prismen, wodurch deren Fehlen verständlich wird.

e) Kombinationen von planaren und aplanaren regulären Sechsecken.

Unter einem »planaren Sechseck« sei die reziproke Form des hexagonalen Prismas, unter einem »aplanaren Sechseck« diejenige einer hexagonalen Pyramide verstanden, die als Isogonalpolyeder zur Konstruktion möglicher Strukturen AB_3

(und A_2B_3) auch in Frage kommen. Es ergibt sich eine sehr große Zahl von Anordnungsmöglichkeiten, deren systematische Ableitung am besten mittels der D.M. geschieht. Da sie von untergeordneter Bedeutung sind, mögen diese Angaben genügen.

f) Kombinationen von planaren und aplanaren Dreiecken.

Als reziproke Formen von trigonalen Prismen und trigonalen Pyramiden führen sie ebenfalls zu vielen Baumotiven, deren Aufzählung überflüssig ist.

Die reziproke Form eines Pentagondodekaeders, d. i. Oktaeder + Pentagondodekaeder, mit 12 Ecken ergibt, wenn 4 Polyeder an einer Ecke zusammenstoßen, eine kubische Struktur AB_3 , gitterhaft in A , kettenartig für B .

Nr. 33. $H\ 21-(PO_4)Ag_3$ -Typ. (Kubische Oktaeder-Pentagondodekaederstruktur.)

T_h	V_d	$A: [\overline{000} \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$	$Z = 2$
$A\ 12\ g\ 4\ B$		$B: \pm [\overline{0}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$	
\downarrow	O_h^3	$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 1,549: 0,894$	
$8\ G$	$2\ K^1$	$(d_B < d_{AB} < d_A)$	

O_h^3 (2 a , 6 f), O^3 (2 a , 6 f), T_d^4 (2 a , 6 f).

$(PO_4)Ag_3$, $(AsO_4)Ag_3$ (Str. 360, 395).

Als uneigentliche Struktur vom Typus ABB'_2 sei genannt:

Nr. 34. $H\ 71$ -Typ des Strukturberichtes (S. 437).

O_h	O_h^5	O_h	$A: [\overline{000} \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \curvearrowright]$
A	$8\ g\ 4$	B'	$B: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \frac{1}{2}00 \curvearrowright]$
\downarrow	g	\downarrow	$B': \pm [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \curvearrowright]$
$12\ G$	$6\ T_d$	$6\ G$	$Z = 4, d_A = \sqrt{2}, d_B = \sqrt{2}, d_{B'} = 1$
	\downarrow		$d_{AB} = 1, d_{BB'} = \frac{\sqrt{3}}{2} = d_{B'A}$
	$12\ G$		

(4 b , 4 c , 8 e): T_h^3 , T_h^6 (8 h), O^3 , O_h^5 .

BiF_3 , $(AlF_6)(NH_4)_3$, $(FeF_6)(NH_4)_3$; $(MoO_3F_3)(NH_4)_3$, $[Co(NH_3)_6]F_3$, $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$, YF_3 (?). [Hassel (24); Str. 437, 793; Goldschmidt (12)].

Dieser Bau läßt sich aus dem CaF_2 -Typ ableiten durch Einlagerung der B -Teilchen in die Zentren der leeren Würfel bei der Würfelkombination, die auf CaF_2 führt (vgl. Arbeit VI): $AB'_2 + B = ABB'_2$. [Isomorphie mit Füllung vakanter Gitterorte, Goldschmidt (13, 1. Bd., p. 89)].

Hiermit ist ein neuer Weg gezeigt, ausgezeichnete Strukturen AB_3 abzuleiten, indem man nämlich nicht nur von Verbindungen AB , sondern auch AB_2 ausgeht, und durch Einlagern von B -Teilchen zu AB_3 gelangt: $AB_2 + B = AB_3$. Ein A ist von 8 B' hexaedrisch (konventionelle Bezeichnung), von 6 B oktaedrisch umgeben.

III. Kombinatorische Methode (K.M.).

Ausgehend von bekannten Strukturen mit der Koordinationszahl sechs wie *NaCl* und *NiAs* erhält man, wie in Arbeit VI, (41) gezeigt wurde, ebenfalls ausgezeichnete Strukturtypen AB_2 , AB_3 , A_2B_3 usw.

a) Die Ausgangsstruktur sei Steinsalz:

Von den sechs *A*-Teilchen (vgl. Fig. 2), die in *NaCl* ein *B*-Teilchen umgeben, muß ein Drittel erhalten bleiben, während zwei Drittel entfernt werden, damit eine Verbindung $A_1B = AB_3$ resultiert. Dies ist auf $\binom{6}{2} = \frac{6 \cdot 5}{1 \cdot 2} = 15$ Arten möglich, von denen jedoch nur zwei prinzipiell verschieden sind, nämlich Fig. 2 a) und b).

Mittels des Motives a) erhält man:

Nr. 1. Idealisierter WO_3 -Typ und

Nr. 2. die doppelte kubische Gitter-Oktaederstruktur.

Motiv b) ergibt:

Nr. 7. $CrCl_3$ -Typ (B = kubisch dichteste Packung).

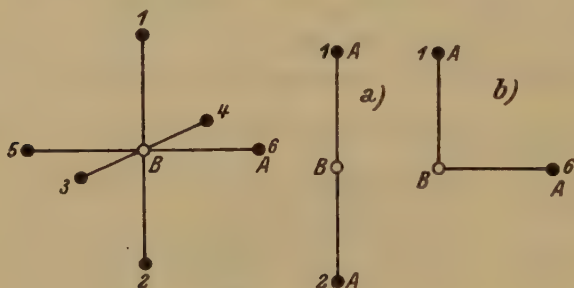


Fig. 2. Koordinationsschema im Steinsalz.

b) Die Ausgangsstruktur sei Rotnickelkies:

Von den sechs *A*-Teilchen (vgl. Fig. 3), die in *NiAs* ein *B*-Teilchen umgeben, muß ein Drittel beibehalten werden, während zwei Drittel zu entfernen sind, soll eine Verbindung $A_1B = AB_3$ resultieren. Dies ist wieder auf $\binom{6}{2} = 15$ Arten möglich, von denen nur drei prinzipiell verschieden sind, nämlich: Fig. 4a, b und c.

Motiv a) führt zu:

Nr. 5. Hexagonale Netz-Oktaederstruktur (1), wenn man das \mathfrak{A}_1 , \mathfrak{A}_2 -Parallelogramm dreimal so groß annimmt wie bei *NiAs* (mit a_1 , a_2). (Es gilt: $\mathfrak{A}_1 = 2a_1 + a_2$, $\mathfrak{A}_2 = a_2 - a_1$, $\mathfrak{C} = c$.)

Nr. 6. BiJ_3 -Typ, wenn $\mathfrak{A}_1 = 2a_1 + a_2$, $\mathfrak{A}_2 = a_2 - a_1$, $\mathfrak{C} = 3c$ ist.

Motiv b) führt zu:

Nr. 9. Hexagonale Ketten-Oktaederstruktur (1), wenn wieder $\mathcal{A}_1 = 2a_1 + a_2$, $\mathcal{A}_2 = a_2 - a_1$, $\mathcal{C} = c$ ist;

Nr. 10. Hexagonale Ketten-Oktaederstruktur (2), mit $\mathcal{A}_1 = 2a_1$, $\mathcal{A}_2 = 2a_2$, $\mathcal{C} = c$.

Motiv c) führt zu:

Nr. 3. NFe_3 -Typ, wenn $\mathcal{A}_1 = 2a_1 + a_2$, $\mathcal{A}_2 = a_2 - a_1$, $\mathcal{C} = c$; zu

Nr. 4. Idealisierter PdF_3 -Typ, wenn $\mathcal{A}_1 = 2a_1 + a_2$, $\mathcal{A}_2 = a_2 - a_1$, $\mathcal{C} = 3c$ ist.

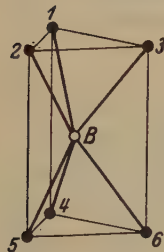


Fig. 3.

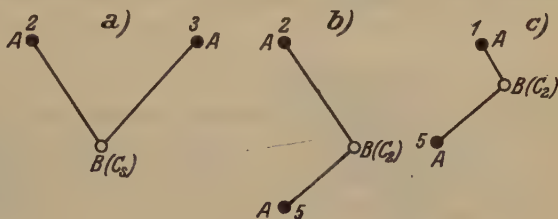


Fig. 4.

Fig. 3. Koordinationsschema im Rotnickelkies.

Fig. 4. Reduziertes Koordinationsschema.

Analog dem bei AB_2 angewandten Verfahren, (Arbeit VI, S. 400) kann man aus der Betrachtung des A -Gitters allein, aus dem zwei Drittel der A -Teilchen entfernt werden müssen, mögliche Strukturtypen AB_3 und A_2B_3 ableiten.

Z. B. ergibt das Festhalten von 5, 6, 8, 7 (außer A) oder 9, 10, 10, 12 oder 1, 2, 3, 4:

Nr. 1. Idealisierter WO_3 -Typ, wobei allerdings auch B -Teilchen wegfallen müssen, damit $A:B=1:3$ resultiert. Behält man 2, 6, 11, außer A , so resultiert

Nr. 7. $CrCl_3$ -Typ.

Ein anderer Weg ist der: In das B -Gitter der hexagonal dichtesten Packung sind A -Teilchen so in die Zentren der B -Oktaeder zu setzen, daß das stöchiometrische Verhältnis 1:3 sich ergibt. Auf wie viele und welche Arten ist dies möglich? Oder: Aus dem A -Gitter von $NiAs$ sind zwei Drittel der Teilchen zu entfernen, ein Drittel zu behalten. Welche Typen folgen hieraus?

Sind $[\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}]$ $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}0]$ die Koordinaten der B -Teilchen, welche Oktaeder bilden ($c = 1,633$), so sind (1) $[00\frac{1}{2}]$ und (2) $[00\frac{2}{3}]$ die Koordinaten der Zentren der Oktaeder. Eine Verbindung AB_3 wird erhalten, wenn ein Drittel der Punkte (1), (2) mit A -Teilchen besetzt werden. Mit der Zelle

a_1, a_2 ist dies unmöglich. Die dreimal größere Zelle $\mathfrak{A}_1 = 2a_1 + a_2$, $\mathfrak{A}_2 = a_2 - a_1$, $\mathfrak{C} = c$ liefert die Punktlagen (Fig. 6):

(1)	$00\frac{1}{4}$	(2)	$00\frac{3}{4}$
(3)	$\frac{1}{2}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$	(4)	$\frac{1}{2}\frac{2}{3}\frac{3}{4}$
(5)	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}$	(6)	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$

Daraus folgen $\binom{6}{2} = 15$ Möglichkeiten, von denen drei prinzipiell verschieden sind, nämlich: a) (1) (2), b) (1) (3), c) (1) (4). a) führt zu Nr. 9, b) zu Nr. 5, c) zu Nr. 3.



Fig. 5.



Fig. 6.

Fig. 5 und 6. Zellentransformationen.

Die Zelle $\mathfrak{A}_1 = 2a_1 + a_2$, $\mathfrak{A}_2 = a_2 - a_1$, $\mathfrak{C} = 3c$ ergibt (Fig. 5) $\binom{18}{6}$ Möglichkeiten für die Besetzung von Oktaederzentren mit A-Teilchen:

(1)	000	(2)	$00\frac{1}{3}$	(3)	$00\frac{2}{3}$
(4)	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}0$	(5)	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	(6)	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$
(7)	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}0$	(8)	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	(9)	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$
(10)	100	(11)	$10\frac{1}{3}$	(12)	$10\frac{2}{3}$
(13)	110	(14)	$11\frac{1}{3}$	(15)	$11\frac{2}{3}$
(16)	010	(17)	$01\frac{1}{3}$	(18)	$01\frac{2}{3}$

(1, 8, 6, 10, 13, 16) ergeben Nr. 4 PdF_3 -Typ. (1, 2, 3, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18) ergeben Nr. 9 mit größerer c -Achse. (2, 3, 4, 6, 7, 8) ergeben Nr. 6 BiJ_3 -Typ. (1, 3, 5, 10, 13, 16, 12, 15, 18) ergeben:

Nr. 35. Hexagonale Oktaederstruktur, bei der Ecken- und Flächenberührung der Oktaeder stattfindet, wobei die B ungleichwertig werden.

$$C_{3h}^1: A: \left[\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 3 & 4 \end{smallmatrix} \right] + \left[\begin{smallmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 12 \end{smallmatrix} \right] + \left[\begin{smallmatrix} 2 & 1 & 5 \\ 3 & 3 & 12 \end{smallmatrix} \right] + \left[\begin{smallmatrix} 2 & 1 & 7 \\ 3 & 3 & 12 \end{smallmatrix} \right] \quad (C_3)$$

$$B: \left[\begin{smallmatrix} 2 & 2 & 0 \\ 3 & 3 & 4 \end{smallmatrix} \right] + \left[\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 12 \end{smallmatrix} \right] + \left[\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 5 \\ 3 & 3 & 12 \end{smallmatrix} \right] + \left[\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 7 \\ 3 & 3 & 12 \end{smallmatrix} \right] \quad (C_1)$$

$$Z = 4; c = 2\sqrt{2} = 2,828; d_{AB}:d_A:d_B = 1:1,155:1,414.$$

Andere Kombinationen ergeben unsymmetrische Strukturen mit zusammengesetzten Punktlagen.

Die Zelle $\mathfrak{A}_1 = 2a_1$, $\mathfrak{A}_2 = 2a_2$ liefert Nr. 10.

Beim Suchen nach einer möglichst ausgezeichneten Struktur AB_3 , in der die B -Teilchen eine doppelt-hexagonal-dichteste Packung bilden, wird man zu einem rhombischen Typus geführt:

Nr. 36. Rhombische Netz-Oktaederstruktur mit doppelter hexagonaler Packung.

$$C_{2v}^{12}. A: \left[\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 6 & 3 \end{smallmatrix} 0 \mid \begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 6 & 3 \end{smallmatrix} 0 \mid \begin{smallmatrix} 2 & 5 \\ 3 & 6 \end{smallmatrix} 0 \mid \begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 6 \end{smallmatrix} 2 \mid \begin{smallmatrix} 1 & 5 \\ 3 & 6 \end{smallmatrix} 1 \mid \begin{smallmatrix} 5 & 1 \\ 6 & 3 \end{smallmatrix} 2 \mid \begin{smallmatrix} 5 & 2 \\ 6 & 3 \end{smallmatrix} 1 \right] (C_1)$$

$$B: \left[\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 3 \end{smallmatrix} 0 \mid \dots \right] (C_s) + \left[\begin{smallmatrix} 1 & 6 \\ 6 & 3 \end{smallmatrix} 0 \mid \dots \right] (C_s) + \left[\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 6 \end{smallmatrix} 1 \mid \dots \right] (C_1) + \left[\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 3 \end{smallmatrix} 1 \mid \dots \right] (C_1)$$

$$a:b:c = 2\sqrt{3}:6:4 \cdot 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 0,577:1:1,089. \quad d_{AB}:d_A:d_B =$$

$$\sqrt{2}:2:2 = 1:1,414:1,414$$

Die A bilden ein $3.N^1$. Die Oktaeder berühren sich längs Kanten.

Damit sind alle unter den angegebenen Voraussetzungen möglichen ausgezeichneten Strukturtypen besprochen und gezeigt worden, ob sie realisiert sind oder nicht. Beim Prüfen des experimentellen Materials bleiben einige Strukturen übrig, deren Bau mit den erläuterten Prinzipien nicht erfaßt worden ist. Es sind dies die Verbindungen:

a) Tysonittyp (Ce, \dots) F_3 .

Tysonit, LaF_3 , CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 , SmF_3 .

[Oftedal, (43), (44).] Vielleicht wären diese Verbindungen eher zu formulieren als $(BA_2)B$ -Typen.

b) MoO_3 -Typ.

Leicht deformierte Oktaederstruktur. Ecken- und Kantenberührung.

Vollkommene Ungleichwertigkeit der O -Atome: Typus $ABB'B' = AB_{\frac{2}{3}}B''_{\frac{2}{3}}B''_{\frac{1}{3}}$ [Braekken (2); Wooster (60)].

c) $CoAs_3$ -Typ.

Wie aus dem Str., S. 232 ersichtlich ist, wäre $CoAs_3$ mit $u = v = \frac{1}{4}$ ein idealisierter WO_3 -Typ (Nr. 1). Die As bilden 2-dimensionale Inseln, ein Co ist noch von 6 As in gleichen Abständen umgeben.

Kompliziertere Verbindungen, die eventuell zur Gruppe AB_3 gerechnet werden können, sind z. B.:

UO_3 (Str. 249), $Tl(HF_2)$ [Hassel-Kringstad (23)], $F51$ -Typ (Str. 287), $Al(PO_3)_3$ (Str. 315), $H_3(BO_3)$ (Str. 334), $H31$ -Typ, Kryolith (Str. 363, 449, 793), $Fe(CN_6)K_3$ (Str. 450). Die verschiedenen Legierungen gehören eher zum A -Typ. [Vgl. Str. 139, 488, 529, 545, 557, 558, 559, 568, 588, 593, 596, 600; Dehlinger (6); Hägg (19, 20)].

Homöopolar sind:

$D1$ -Typ (Str. 231)

$D41$ -Typ (Str. 240, 257)

$F51$ -Typ (Str. 271)

$F52$ -Typ (Str. 279, 289); Wyckoff (63).

Tabelle I. Zusammenstellung der bekannten Strukturen vom Typus AB_3 .

Nr.	Formel	d_{AB}	d_A	d_B	$d_{AB}:d_A:d_B$ (exp.)	$d_{AB}:d_A:d_B$ (theor.)	S. exp.	S. theor.	Ann.
1	WO_3	1,86	3,76	2,46	1:2,0 : 1,32	1:2 : 1,414	trkl.	kub.	
	CFe_3	1,86	3,76	2,59	1:2,0 : 1,39	1:2 : 1,414	rh.	«	
	ReO_3	1,86	3,73	2,64	1:2,0 : 1,41	1:2 : 1,414	kub.	«	
3	NFe_3	1,90	3,61	2,69	1:1,89 : 1,41	1:1,826 : 1,414	hex.	hex.	hex. = Γ_A
	$CrO_3(2)$	2,07	?	2,77	1: ? : 1,34	1:1,826 : 1,414	rh.	«	rho. = Γ_{rho}
	$Al(OH)_3(47a)$?	3,43	?	?	1:1,826 : 1,414	«	«	
	$Al(OH)_3$	—	—	—	—	—	ps. hex.	—	
4	AlF_3	1,76	3,29	2,46	1:1,87 : 1,33	1:1,826 : 1,414	hex. (?)	rho.	
	FeF_3	2,05	3,76	3,00	1:1,83 : 1,46	1:1,826 : 1,414	«	«	
	CoF_3	2,02	3,66	2,92	1:1,81 : 1,4	1:1,826 : 1,414	«	«	
	RhF_3	1,98	3,62	2,82	1:1,82 ₆ : 1,42	1:1,826 : 1,414	«	«	
	PdF_3	2,06	3,76	2,92	1:1,82 ₃ : 1,41 ₇	1:1,826 : 1,414	«	«	
Tysonit- Typ	Tysonit	2,37	4,11	2,55	1:1,73 : 1,08	—	hex.	—	
	LaF_3	?	?	?	?	—	«	—	
	CeF_3								
	PrF_3								
	NdF_3								
	SmF_3								
H 71	B_2F_3	2,53	4,14	2,93	1:1,633 : 1,155	1:1,633 : 1,155	kub.	kub.	Abstände aus a_w berechnet
	$YF_3(?)$	3,86	6,30	4,45	1:1,633 : 1,155	1:1,633 : 1,155			«
	$(AlF_6)(NH_4)_3$								
	$(FeF_6)(NH_4)_3$								
	$(MoO_4F_3)(NH_4)_3$								
	$[Co(NH_3)_6]J_3$								
	$[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$	4,71	7,70	5,44	1:1,633 : 1,155	1:1,633 : 1,155			«
		4,93	7,04	5,69 ₅	1:1,633 : 1,155	1:1,633 : 1,155			«
						$d_{AB} < d_B < d_A$			

7	$CrCl_3$ $AlCl_3(?)$	2,38	3,47	3,25	1:1,46:1,36 ₅	1:1,414:1,414	rh.	rh.	k. = kürzeste Abstände, g = größte Abstände, m. = mittlere Abstände benutzt
MoO_3	$MoO_3(2)$	2,0—2,5	3,42	2,7—3,5	(k. 1:1,71:1,35 g. 1:1,37:1,40 m. 1:1,52:1,38	1:1,414:1,414	«	«	
	(60)	1,9—2,34	3,15	2,75—3,75	(k. 1:1,66:1,44 g. 1:1,35:1,60 m. 1:1,49:1,53	1:1,414:1,414	«	«	
6	$AsJ_3(28)$ SbJ_3 BiJ_3	2,97 ? 3,09	4,13 4,30 ₈ 4,33	4,13—4,28 ? 4,09—4,40	1:1,39:1,39—1,44 ? 1:1,40:1,32—1,42	1:1,414:1,414 1:1,414:1,414 1:1,414:1,414 $d_{AB} < d_A = d_B$	rho. « «	rho. « «	
33	$(PO_4)Ag_3$ $(AsO_4)Ag_3$ $Al(PO_3)_3$	3,35 3,44	5,19 5,30	2,99 ₇ 3,06	1:1,55:0,89 1:1,55:0,89	1:1,549:0,894 1:1,549:0,894 $(d_B < d_{AB} < d_A)$	kub. «	kub. «	
$H\ 31$	$AlFe_6Na_3$ $TlHF_2$ $CsBrJ_2$ CsJ_3 KJ_3 $[Fe(CN)_6]K_3$ $AuCu_3$ $PdCu_3$ $PtCu_3$	(Granatähnlich) Parameter unbekannt					mkf.	mkf.	
14 (L 12)		2,65 ? }	3,75 ? }	2,65 ? }	1:1,414:1 ? }	1:1,414:1 1:1,414:1 $(d_{AB} = d_B < d_A)$	mkf. kub. «	kub. « «	
L 21	$SiFe_3(?)$ $AlCu_3$ $Mn(Cu_2Sn)$ Legierungen, homöopolare Verbindungen	5,83 6,17			1:2,309:1 1:2,309:1 1:2,309:1	1:2,309:1 1:2,309:1 1:2,309:1	kub. « «	kub. « «	Abstände nach Idealfall berechenbar
D 2-Typ	$CoAs_3$	2,35	4,09	2,46	1:1,742:1,046	—	kub.	—	

Tabelle II. Verteilung der Verbindungen AB_3 auf die einzelnen Typen.

d_{AB}	d_A	d_B	$d_{AB}:d_A:d_B$ (exp.)	$d_{AB}:d_A:d_B$ (theor.)	Typus
1,86	3,76	2,59	1 : 2,0 : 1,39	$d_{AB} < d_B < d_A$ 1 : 2 : 1,414	Nr. 1: id. WO_3 -Typ (Eckenberührung der Oktaeder, kub.)
~ 1,98	~ 3,5	~ 2,7	~ 1 : 1,75 : 1,35	1 : 1,826 : 1,414	Nr. 3: NFe_3 -Typ (Eckenberührung der Oktaeder, hex.)
~ 2	~ 3,7	~ 2,9	~ 1 : 1,82 : 1,4	1 : 1,826 : 1,414	Nr. 4: PdF_3 -Typ (Eckenberührung der Oktaeder, rho.)
~ 2,37 2,53	~ 4,11 4,14	~ 2,55 2,93	1 : 1,73 : 1,08 1 : 1,63 : 1,15	—	Tysonit-Typ $BiF_3 \cdot H_7I$ -Typ (Oktaeder + Würfel)
2,12	3,15	3,25	1 : 1,49 : 1,53	$d_{AB} < d_B = d_A$ [1 : 1,414 : 1,414]	MoO_3 -Typ (Ecken- u. Kantenberührung der Oktaeder)
2,38	3,47	3,25	1 : 1,46 : 1,4	1 : 1,414 : 1,414	Nr. 7: $CrCl_3$ -Typ (Kantenberührung der Oktaeder)
~ 3	~ 4,2	~ 4,2	~ 1 : 1,4 : 1,4	1 : 1,414 : 1,414	Nr. 6: BiI_3 -Typ (Kantenberührung der Oktaeder)
~ 3,4	~ 5,2	~ 3	1 : 1,55 : 0,89	$d_B < d_{AB} < d_A$ [1 : 1,549 : 0,894]	Nr. 33: H_{24} -Typ (Oktaeder-Pentagondodekaeder)
2,65	3,75	2,65	[1 : 1,414 : 1]	$d_B = d_{AB} < d_A$ 1 : 1,414 : 1	Nr. 14: L_{12} -Typ (Kubooktaeder, kub.)

↑ Zunehmender Abstand d_{AB}

In Tabelle I wird eine Zusammenstellung der hinreichend gut bekannten Verbindungen AB_3 gegeben mit Angabe der Größen d_A , d_B , d_{AB} , $d_{AB}:d_A:d_B$ exp., $d_{AB}:d_A:d_B$ theor. (alles in Å-Einheiten). Tabelle II gibt eine Übersicht der Verteilung der verschiedenen Verbindungen auf die einzelnen Typen in Abhängigkeit von d_{AB} . Das Resultat, welches auf Tabelle II folgt, ist dieses:

Realisiert sind solche Strukturtypen, die sich mittelst Oktaedern konstruieren lassen, wobei bei mittleren Abständen nur Eckenberührung, bei größeren Ecken- und Kantenberührung und bei noch größeren nur Kantenberührung auftritt. Bei mittleren Abständen besteht die Beziehung $d_{AB} < d_B < d_A$, bei größeren $d_{AB} < d_B = d_A$. Bei Salzen kommt auch $d_B < d_{AB} < d_A$ vor. Die Systemssymmorphie der A -Teilchen geht verloren zugunsten der Erreichung einer großen Koordinationszahl, 12 oder 8. Die Forderung $B =$ gitterhaft ist fast immer erfüllt. Bei größeren Abständen (BiF_3 -Typ) tritt der Würfel neben dem Oktaeder als Koordinationschema auf. Man erhält die Anordnung:

kleine	mittlere	große Abstände d_{AB} (gleiches B)
Tetraeder (?)	Oktaeder	Würfel
K.Z. 3 = 4 — 1	6	6 = 8 — 2
exp. unbekannt,		

die den bei A , AB und AB_2 gefundenen Gesetzmäßigkeiten genau entspricht.

Oktaederkombination Nr. 2 mit $d_{AB} = d_B < d_A$ fehlt in der Natur; rhomboedrische Anordnungen sind gegenüber hexagonalen durch bessere Raumerfüllung ausgezeichnet (Ausfüllung von „leeren Röhren“). Flächenberührung von Oktaedern ist bis jetzt nicht gefunden worden; sie wäre immerhin möglich bei ganz großen Abständen d_{AB} . Strukturtypen, bei denen die B -Teilchen ungleichwertig und verschieden symmetrisch sind, treten im großen und ganzen nicht auf. Kombinationen von hexagonalen Prismen führen auf Beziehungen $d_A = d_E < d_{AB}$, die selten sind. Das trigonale Prisma tritt der geringeren Symmetrie wegen hinter dem Oktaeder zurück. Planares und aplanares Sechseck und Dreieck sind nicht beobachtet worden.

Literatur (bis 1. 11. 31).

- 1a. Biltz-Lehrer-Meisel: Rheniumtrioxyd. Nachr. Ges. Wiss. Gött. 1931, Heft 2. 191.
1. Braekken, Die Kristallstruktur der Trijodide von Arsen, Antimon, Wismut. Z. Krist. 74, 67. 1930; 75, 574. 1930.
2. — Die Kristallstrukturen der Trioxyde von Chrom, Molybdän und Wolfram. Z. Krist. 78, 484. 1931.
3. Bragg-Gottfried-West, The structure of alumina. Z. Krist. 77, 255. 1931.
4. Brückner, Vielecke und Vielfache. Leipzig 1900, B. G. Teubner.
5. Dehlinger, Über die Kristallstruktur der Antimonoxyde. Z. Krist. 66, 108. 1928.
6. — Röntgenographische Untersuchungen am System *Cd-Mg*. Z. anorg. Ch. 194, 223. 1930.
7. Ebert, Die Kristallstruktur einiger Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems. Z. anorg. Ch. 196, 395. 1931.
8. Eitel, Ref.-Teil Z. Krist. 1928, 1930, 1931.
9. Ewald-Hermann, Strukturbericht, Akadem. Verlagsges. 1931.
10. Ferrari-Scherillo, La struttura cristallina del fluoro d'alluminio. Gazz. 59, 927. 1929.
11. Gmelin, Handb. der anorg. Chemie.
12. Goldschmidt, Die Kristallstruktur natürlicher und synthetischer Oxyde von Uran, Thorium und Cerium. Kristiania 1923.
13. — Geochem. Verteilungsgesetze 1923.
14. — Kristallchemie. Fortschr. Min., Krist. u. Petr. 15. 1931.
15. Gottfried, Über die Struktur des Antimonits. Z. Krist. 65, 428. 1927.
16. — Die Raumgruppe des Antimonits Sb_2S_3 . Z. Krist. 71, 257. 1929.
17. Groth, Chemische Krystallographie.
18. Harang, Über die Kristallstruktur der tetragonalen Verbindungen $AgClO_3$ und $AgBrO_3$. Z. Krist. 66, 399. 1928.
19. Hägg, Röntg. Studien über die binären Systeme von Eisen und Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut. Z. Krist. 68, 470. 1928.
20. — X-ray studies on the binary systems of iron with nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony and bismuth. (Nova acta regiae soc. sc. upsaliensis (4) 7, Nr. 1. 1929.)
21. — Röntg. Untersuchungen über Molybdän- und Wolframnitride. Z. physikal. Ch. (B) 7, 339. 1930.
22. — Röntgenuntersuchungen über die Nitride des Eisens. Z. physikal. Ch. (B) 8, 455. 1930.
- 22a. — Zum Kristallbau des Magnesiumnitrids, Mg_3N_2 . Z. Krist. 74, 95. 1930.
23. Hassel, Der Kristallbau des Thallohydrofluorids. Z. anorg. Ch. 191, 36. 1930.
24. — Der Kristallbau von BiF_3 . Z. anorg. Ch. 181, 172. 1929.
25. v. Hevesy, Die seltenen Erden vom Standpunkt des Atombaues. 1927.
26. Hendricks-Kosting, The crystal structure of Fe_2P , Fe_2N , Fe_3N and FeB . Z. Krist. 74, 511. 1930.
27. Hendricks, The crystal structure of cementite. Z. Krist. 74, 534. 1930.
28. Heyworth, The crystal structure of arsenic triiodide, AsI_3 . Physic. Rev. (2) 38, 351. 1931.

29. Ito, Isogonale Polyeder und Partikelgruppen. *Z. Krist.* **70**, 393. 1929.
30. Jantsch, Zur Kenntnis der Halogenide der seltenen Erden. I. Abh.: *Z. anorg. Ch.* **161**, 210. 1927; II. Abh.: *Monatsh. Ch.* **53** u. **54**, 305. 1929; III. Abh.: *Z. anorg. Ch.* **185**, 49. 1930.
31. Ketelaar, Structure of the trifluorides of *Al, Fe, Co, Rh* and *Pd*. *Nature* **128**, Nr. 3225. 1931.
32. Laves, Die Bauzusammenhänge innerhalb der Kristallstrukturen. Diss. Zürich 1929. Akadem. Verlagsges. (*Z. Krist.* **73**, 202 und 275. 1930.)
33. — Ebenenteilung und Koordinationszahl. *Z. Krist.* **78**, 208. 1931.
34. Laschkarew, Zur Struktur $AlCl_3$. *Z. anorg. Ch.* **193**, 270. 1930.
35. Levi, Geometrische Konfigurationen. Leipzig 1929, S. Hirzel.
36. Natta, Sulla struttura cristallina dei cloruri dei metalli trivalenti. 1° cloruro cromatico. *Rend. Acc. Linc.* 1927.
37. Niggli, Lehrbuch der Min. I, II. Berlin 1924.
38. — Diskontinuum 1919.
39. — Krist. Grundbegriffe. *Handb. d. Exp.-Physik* **7**. 1928.
40. Niggli-Laves, Homogene systemssymmetrische Baunetze und Baugitter. *Z. Krist.* **73**, 381. 1930.
41. Niggli, Stereochemie der Kristallverbindungen: I. *Z. Krist.* **74**, 375. 1930; II. **75**, 228. 1930; III. **75**, 502. 1930; IV. **76**, 235. 1930; V. **77**, 140. 1931; VI. **79**, 379. 1931.
- 41a. — Die topologische Strukturanalyse: I. *Z. Krist.* **65**, 391. 1927; II. **68**, 404. 1928.
42. Oehmann, Röntg. Untersuchungen über das System Eisen-Mangan. *Z. physikal. Ch. (B)* **8**, 81. 1930.
43. Oftedal, Über die Kristallstruktur von Tysonit und einigen künstlich dargestellten Lanthanidenfluoriden. *Z. physikal. Ch. (B)* **5**, 272. 1929.
44. — Zur Kristallstruktur von Tysonit. *Z. physikal. Ch. (B)* **13**, 190. 1931.
45. Pauling, The sizes of ions and the structure of ionic crystals. *J. Am. chem. Soc.* **49**, 765. 1927.
46. — The sizes of ions and their influence on the properties of salt-like compounds. *Z. Krist.* **67**, 377. 1928.
47. — The coordination theory of the structure of ionic crystals. (Festschr. zum 60. Geburtstage A. Sommerfelds. Leipzig.)
- 47a. — The structure of the micas and related minerals. *Proc. Nat. Acad. Washington* **16**, 123. 1930.
48. Pauling-Shappell, The crystal structure of Bixbyit and the *C*-modification of the sesquioxides. *Z. Krist.* **75**, 128. 1930.
49. Pauling, Über die Kristallstruktur des Rubidiumazids. *Z. physikal. Ch. (B)* **8**, 327. 1930.
50. — The nature of the chemical bond. *J. Am. chem. Soc.* **53**, 1367. 1931.
51. — Quantum mechanics and chemical bond. *Physic. Rev.* **37**, 1185. 1931.
52. Persson, Über den Bau der Heuslerschen Legierungen. *Z. Physik* **57**, 115. 1929.
53. Ruff-Ascher, Die Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems. *Z. anorg. Ch.* **183**, 193. 1929.
54. Steinitz, Konfigurationen der proj. Ebene. *Enz. der math. Wiss.* **3**, 1. 1.
55. — Polyeder und Raumeinteilung. *Enz. der math. Wiss.* **3**, 1. 2.

56. Taylor, Die Kristallstrukturen der Verbindungen Zn_2TiO_4 , Zn_2SnO_4 , Ni_2SiO_4 und $NiTiO_3$. Z. physikal. Ch. (B) **9**, 241. 1930.
57. Valentiner-Becker, Strukturuntersuchungen an Heuslerschen Legierungen. Z. Physik. **57**, 283. 1929.
58. Warren-Modell, The structure of enstatite $MgSiO_3$. Z. Krist. **75**, 1. 1930.
59. Wooster, The structure of chromium trichloride $CrCl_3$. Z. Krist. **74**, 363. 1930.
60. — The crystal structure of molybdenum trioxide, MoO_3 . Z. Krist. **80**, 504. 1931; Nature **127**, 93. 1931.
61. — The crystal structure of CrO_3 . Nature **127**, 782. 1931.
62. Wyckoff, The analytical expression of the results of the theory of space-groups, 2d edition 1931.
63. — The structure of crystals. 2d edition 1931.
64. Zachariasen, Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen ABO_3 . Oslo 1928.
65. Zachariasen-Barta, Crystal structure of $LiJO_3$. Physic. Rev. (2) **37**, 1626. 1931.

Zürich, den 8. November 1931¹⁾.

Mineralogisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule und Universität.

Eingegangen den 14. März 1932.

1) Wegen Diplomprüfung konnte die Arbeit nicht früher dem Druck übergeben werden.

Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Universität Freiburg i. Br., Nr. 89.

Über Beziehungen der gewässerten Bromphenanthrensulfosäure zu organismischen Parakristallen.

Von

Friedrich Rinne, Freiburg i. Br.

(Mit 11 Textfiguren.)

1. Einleitung.

Die Annahme eines einheitlichen physikalischen Grundzuges der Natur wird durch den Aufbau aller Materie aus Protonen, Elektronen, Atomen und Molekülen nahegelegt. In Ansehung dieser Übereinstimmung kommen für eine Erörterung über strukturelle Gegensätzlichkeiten zwischen Anorganischem und Organischem erst die höherstufigen Gefüge in Betracht. Es handelt sich dabei um zweierlei Aggregationen von Feinbauteilen:

1. Ataxie als wirre Ballung, 2. Eutaxie als Ordnungsstruktur, welch letztere erfahrungsgemäß¹⁾ in Kristallines (mit dreidimensional periodischem Gefüge) und in Parakristallines (mit ein- oder zweifacher Periodizität des Feinbaus) zerfällt. Damit gewinnen einschlägige Untersuchungen ausgeprägt kristallographischen Charakter. Ihr Studienfeld ist das Grenzgebiet zwischen Biologie und Anorganologie; ihre Ergebnisse erlangen dadurch allgemein naturkundliche Wertung.

2. Gewässerte Parakristalle.

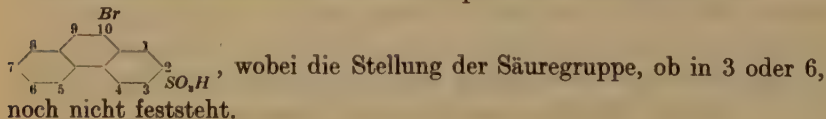
Die Erfahrung hat gezeigt, daß wirrer Feinbau und kristalline Gefügeart sowohl im Anorganischen als auch im Organischen sehr weit verbreitet sind. Repräsentanten der Parakristallinität liegen, dank besonders der hingebenden Forscherbetätigung von D. Vorländer, in sehr zahl-

1) F. Rinne, Naturw. 13, 640. 1925 und Ctbl. Min. (A) 1931, 337.

reichen künstlichen, also der anorganismischen Natur zuzurechnenden Musterbeispielen vor. Es wäre nun gewiß in Ansehung der so großartigen Variationen des Organischen verwunderlich, wenn sich die für das Parakristalline kennzeichnende Bauordnung im organismischen Naturreich, neben dem Ungeordneten und dem Kristallinen, überhaupt nicht vorfinden würde. Das ist auch nicht der Fall. Immerhin ist von vornherein eine dem Organischen zufolge dessen plasmatischer Art innewohnende Einschränkung zu beachten. Sie liegt in der stets überaus beträchtlichen Beteiligung des an sich nicht parakristallinen Wassers am Bau der Organismen und schon damit in der durchgreifenden Entstehung organischer Materie bei niederen Wärmegraden. So erhebt sich hier die Zusatzfrage, ob trotz dieser Einengung Analogien vorliegen. In der Tat finden sich solche vor.

So hat F. M. Jäger bekanntgegeben, daß Phytosterinvalerat aus einer kaltgesättigten Lösung in Essigester bei Zusatz von Aceton sich unmittelbar in parakristalliner Art ausscheidet. Auch liefern nach H. Freundlich, H. Zocher und ihren Mitarbeitern z. B. Salvarsan, Natriumnaphthenat, Benzopurpurin und Baumwollgelb, nach J. E. Balaban und H. King Derivate der Naphthylamindisulfosäure parakristalline Flüssigkeiten¹⁾. Es lag mir daran, einen entsprechenden Fall zwecks Kenntnissnahme der einschlägigen allgemeinen Umstände zu studieren, was durch freundliche Vermittlung meiner Kollegen H. Staudinger und R. Signer ermöglicht wurde. Herr cand. Schwalenstöcker stellte die nach H. Sandquist²⁾ gleichfalls hierhergehörige Bromphenanthren-sulfosäure her. Sie wurde hinsichtlich ihrer Parakristallinität schon verschiedentlich in Kürze, so von H. Sandquist, O. Lehmann, G. u. E. Friedel, H. Zocher und Wo. Ostwald erwähnt.

Die Konstitutionsformel der Bromphenanthren-sulfosäure ist



3. In parakristalliner Hinsicht bedeutsame Eigenschaften der Bromphenanthren-sulfosäure.

Molekülform. Wie D. Vorländer betonte, spielen neben gestreckter Molekülgestalt auch energetische Umstände für das Zustandekommen »flüssiger Kristalle« eine Rolle. Bei der Bromphenanthren-

1) Literaturangaben bei Wo. Ostwald, Z. Krist. **79**, 222. 1931.

2) H. Sandquist, Koll. Z. **19**, 413. 1916.

sulfosäure ist gleichfalls anzunehmen, daß die Säurenatur dieser molekulargestaltlich immerhin beträchtlich in die Breite gehenden Substanz die Parakristallinität begünstigt.

Kristallinität der trockenen Bromphenanthrensulfosäure. Beim Mikroskopieren des grauweißlichen Pulvers der Bromphenanthrensulfosäure erkennt man keine regelmäßigen Formen. Daß es sich indes um eine kristalline Substanz handelt, wurde durch die Beobachtung ihrer lebhaften, hochtönigen Aggregatpolarisation im Verein mit Röntgenaufnahmen erwiesen, die Herr Dr. Ganter auf meinen Wunsch mittels ungefilterter Kupferstrahlung ($\lambda = 1,539$) bei 40 kV eff. und 25 mA in einer Kamera mit 57,5 mm Radius in 6 Stunden Belichtungszeit anfertigte. Ein ausgezeichnetes Debye-Scherrer-Diagramm ist in Fig. 1 wiedergegeben. Auch das im Leipziger Mineralogischen Institut

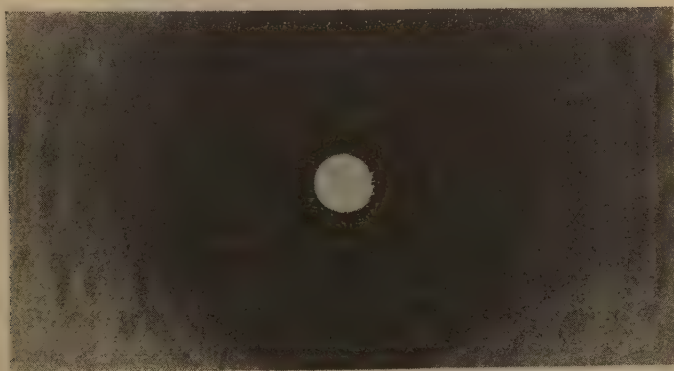


Fig. 1. Debye-Scherrer-Diagramm der Bromphenanthrensulfosäure.

durch Herrn Dr. W. Hofmann erzielte Pulverdiagramm ergab ein entsprechendes Ergebnis.

Gewässerte Bromphenanthrensulfosäure. Benetzt man das Pulver der Bromphenanthrensulfosäure mit einer zur völligen Auflösung nicht genügenden Menge destillierten Wassers, so wandeln sich die Körnchen durch Zusammenbacken in eine klumpige, trübe durchscheinende Masse um, die aber nach Überlagerung mittels eines Deckgläschens durch einen auf die zähflüssig gewordene Substanz ausgeübten Druck alsbald zufolge Verringerung der Präparatdicke durchsichtig wird. Der Teig (Fig. 2) zeigt zwischen gekreuzten Nicols hohe weißliche Polarisationsstöne, zwischen denen sich stellenweise Flecken mit roter und grün-

licher Interferenzfarbe geltend machen. Bei beträchtlicher Verdünnung der Schicht mittels eines ausgiebig quetschenden Druckes erstrahlt die Substanz in lebhaften gelben, roten und grünen Polarisationsfarben, die sich an den zarten Randpartien ins Graublaue absenken. Niedrige Polarisationswirkung erkennt man auch beim Durchblicken von oft in dem Teig vorhandenen Luftblasen, die wie Fenster eine am Objektträger adhäre-

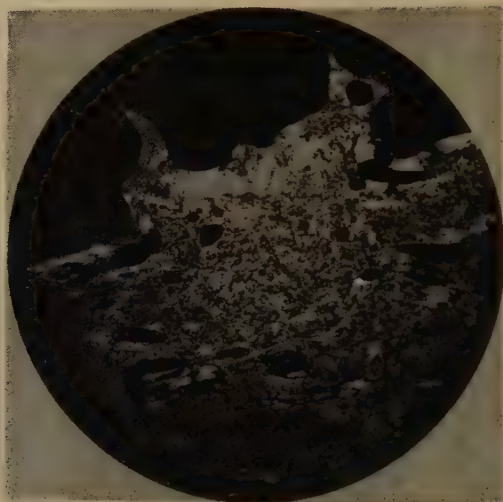


Fig. 2. Gewässerte Bromphenanthrensulfosäure. + N. Vergr. 1:50.

rende dünne Schicht erkennen lassen (Fig. 2). Das Ganze des Präparats gewährt besonders nach Einschub des Gipsblättchens vom Rot 1. O. einen außerordentlich prächtigen Anblick, der im übrigen für flüssige Parakristallinität geradezu typisch ist, so daß die gewässerte Bromphenanthrensulfosäure sich für Demonstrationszwecke vortrefflich eignet, zumal sie, ohne erhitzt werden zu müssen, lange Zeit in ihrem parakristallinen Zustande in aller Ruhe betrachtet werden kann.

Abarten der gewässerten Bromphenanthrensulfosäure. Das nähere Studium der gewässerten Substanz zeigt eine zwiefache Erscheinungsart. In Friedelscher Ausdrucksweise handelt es sich um eine nematische und eine smektische Stase. Erstere findet man dort, wo die teigige Masse an Wasser stößt, letztere mehr nach dem Innern des Präparats zu. Die Grenze zwischen beiden Phasen ist deutlich. Beim Studieren der Austrocknung eines Lösungstropfens bemerkt man sehr gut, wie sich die smektische Modifikation allmählich unter Aufzehrung der

nematischen Phase vorschiebt. Anderseits ist auch die Grenze des nematischen Bezirks gegen die Lösung scharf.

Die nematische (α -parakristalline) Abart. Die nematische Phase der gewässerten Bromphenanthrensulfosäure wird durch die Fig. 3 wiedergegeben, die ich, wie die Fig. 2, 4, 6, 8, 9, der Zusammenarbeit mit Herrn Befort bei Gelegenheit eines Besuches der Leitz-Werke in

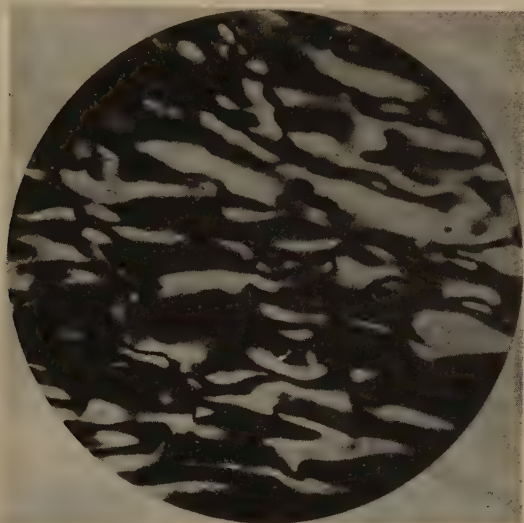


Fig. 3. Nematische Phase der gewässerten Bromphenanthrensulfosäure. + N.
Vergr. 4:150.

Wetzlar verdanke. Man erkennt bei +N deutlich ein Gefüge der Substanz nach Art eines Moirées oder geätzten Damaszenerstahls, also schlierig verschlungene Züge. Sie löschen wellig aus. Bezüglich der Polarisationswirkungen sei noch vermerkt, daß die an langgestreckten, ungefähr parallelen Striemen beim Einschub eines Gipsblättchens vom Rot 1. O. sich ergebenden Interferenzfarben an den beiden Seiten jeder Schliere entgegengesetzt sind, etwa an einer Seite gelb, an der anderen blau mit einem roten Streifen dazwischen. Es handelt sich also gewissermaßen um Verzerrungen von Sphärolithen in federiger, gestreckter Bauart. Die ohne Verwendung des Gipsblättchens schwarzen Grenzlinien gliedern sich in ihrem gekrümmten Verlauf oft durch schärfer markierte Einschnürungsstellen, welche die Drehpunkte der Auslöschungszüge vorstellen.

Von großem Reiz ist es, die innere Beweglichkeit der vorliegenden nematischen Phase zu studieren. Ein leiser Druck auf das Deck-

glas versetzt sie in schlierige Differenzierung und in nebeneinander, auch in entgegengesetzter Richtung hinziehende Strömungen, die sich unter dem Andrang wandernder Luftblasen gleichfalls geltend machen. Im polarisierten Licht heben sich solche Fluidalerscheinungen in größter Farbenpracht heraus. Man erkennt sehr schön, wie die nematische Masse von der Vorderfront der durch die teigige Masse sich Bahn schaffenden Luftblase, an letztere sich anschmiegend und deren Kontur rechts und links folgend, abfließt und nach der Hinterseite der kugelrunden Blase strömt. Hier vereinigen sich der rechte und linke nematische Fluß schwanzartig und bilden eine deutliche Spur des Weges, auf dem die Luftblase dahingezogen ist. Der kometenschweifartige Anhang zieht sich oft gradlinig weit hin und verteilt sich schließlich in der Umgebung. Vielfach läßt sich ein sehr schmaler, besonders schneller, dem äußeren entgegengesetzt laufender Strom dicht an der Grenze zur Luftblase erkennen. Andere höchst mannigfache, schöne Fluidalerscheinungen, etwa um Fäserchen herum, können hier nur angedeutet werden.

Bei Benutzung des Gipsblättchens vom Rot 1. O. erkennt man an der Grenze zu den Luftblasen öfter eine mehr oder minder ausgeprägte Gefügeregelung der parakristallinen Partikel zur Blase und zwar gliedert sich in besonders typischen Fällen die ihr eng anliegende nematische Substanz quadrantenweise optisch in Ringstücke mit dem Rot 1. O. dazwischen. Die Verteilung der Polarisationsfarben in den Quadranten geschieht im Sinne optisch positiven Charakters der Radien. Besonders zierlich erscheinen diese orientierten Anlagerungen an solchen Luftbläschen, die sich reihenweise oder in Scharen wie ein Stickmuster an der Grenze der nematischen Phase zur wässrigen Lösung vorfinden.

Wird ein nematischer Saum durch eine Strömung deltaartig in die wässrige Umgebung hineingetrieben, so bietet sich oft das hübsche Schauspiel einer Aufteilung des schlierigen Moirées in kugelrunde Tropfen dar. Sie zeigen das Polarisationskreuz parallel den Nicolhauptschnitten auf zartem, blaugrauem Untergrunde in besonderer Schönheit, alles Erscheinungen, wie sie nicht ausgeprägter bei flüssigen Parakristallen gefunden werden, die durch Erhitzen bis zum Schmelzfluß entstehen.

Die smektische (β -parakristalline) Abart der gewässerten Bromphenanthrensulfoäure. Die im Verhältnis zur nematischen mehr nach dem Innern der Präparate, also weiter ab von der umgebenden molekulardispersen Lösung gelagerte smektische Phase der gewässerten Bromphenanthrensulfoäure hebt sich von dem nematischen Bezirk durch größere Viskosität ab. Man erkennt das daran, daß selbst heftigere Strömungen im nematischen Bereiche am unbewegten Rande

des smektischen Feldes scharf vorbeifließen. Es ist anzunehmen, daß die größere Viskosität des letzteren auf einen geringeren Wassergehalt und auf den alsbald zu beschreibenden kompakteren Bau zurückzuführen ist.

Schon im gewöhnlichen Lichte, besser noch zwischen gekreuzten Nicols erkennt man im smektischen Teig eine feine lamellare oder pfriemenartige bis faserig-bündelige Struktur (Fig. 4), die gelegentlich bei spindeligem Aufbau etwas an Mikroklinsschnitte parallel {100} erinnert (Fig. 5). Besonders deutlich wird solches Gefüge durch starken Druck

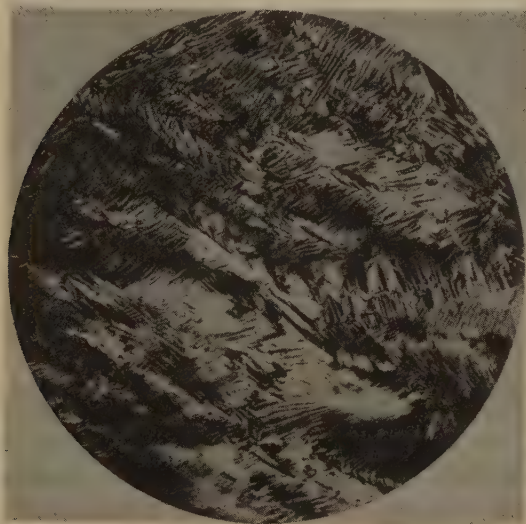


Fig. 4. Smektische Abart der gewässerten Bromphenanthrensulfosäure. Faserige Ausbildung. + N. Vergr. 1:175.

auf das Deckgläschen unter dessen gleichzeitigem Hin- und Herschieben in einer bestimmten Richtung, etwa parallel der Längserstreckung des Objektträgers. Es ergibt sich dann eine Gefügeregelung in dem Sinne, daß sich schlierige Längszüge parallel der erwähnten Bewegungsrichtung bilden, zu deren Erstreckung die erwähnte faserige bzw. striemige Gliederung im allgemeinen etwa senkrecht verläuft. Die Benutzung des Gipsblättchens läßt den optisch negativen Charakter der Schlierenerstreckung und damit den positiven Sinn der queren Lamellenstreifen erkennen. Doch trifft das, genauer gesagt, nur hinsichtlich des Generalstreichens zu. Die eingehendere Beobachtung zeigt eine oft undulöse kleine Abweichung der Auslöschung von der Hauptrichtung der Streifen

und Spindeln, wobei die benachbarten zwillingsartig mit $10\text{--}20^\circ$ in der optischen Orientierung von γ' voneinander symmetrisch abweichen.



Fig. 5. Smektische Abart der gewässerten Bromphenanthrensulfosäure. Spindelige Ausbildung. Vergr. 1:300.

In der Umgebung von Luftblasen beobachtet man auch in der smektischen Phase oft eine Orientierung der erwähnten Streifen und Spindeln, indes nicht in völlig radialer, sondern mehr sperrig unterbrochener Art. Mit der steiferen Konsistenz der vorliegenden Phase wird es im übrigen zusammenhängen, daß in ihr die Luftblasen in gequetschten Präparaten oft eine sehr unregelmäßige, eckige oder lappig zerteilte Form besitzen (Fig. 2, 6). Ersichtlich genügt hier die Oberflächenspannung nicht zur kugelrunden Gestaltung. Im übrigen gestatten die einzelnen Gebilde der smektischen Modifikation, etwa unter dem Druck einer Nadel auf das Deckglas, immerhin eine noch recht ausgiebige plastische Deformation. Beim Nachlassen der mechanischen Beanspruchung erfolgt eine autonome Regeneration des früheren Gefüges.

Röntgenographische Verhältnisse. Die in Zusammenarbeit mit Dr. Ganter ausgeführten Aufnahmen nach der Debye-Scherrer-Methode an gewässelter Bromphenanthrensulfosäure in Markröhrchen, wiederum mit ungefilterter Kupferstrahlung ($\lambda = 1,539$) bei 40 kV eff. und 25 mA und auf 8 Stunden verlängerter Belichtung in einer Kamera mit 57,5 mm Radius, ergaben Diagramme, die im starken Gegensatz zu dem linienreichen Spektrum der kristallinen Substanz (Fig. 1, S. 381)

sehr reduzierte Interferenzen aufwiesen. Das ging bei wasserreichen, also voraussichtlich nematischen Mischungen soweit, daß sich nur ein sehr

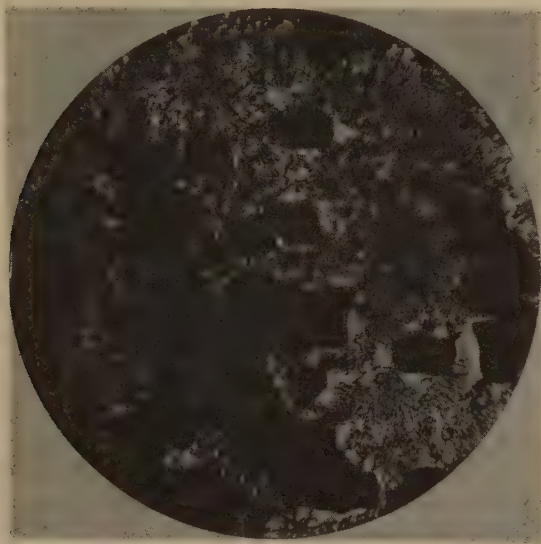


Fig. 6. Smektische Abart der gewässerten Bromphenanthrensulfosäure. Mit eckig zerquetschten Luftblasen. Vergr. 1:35.

breiter Schatten nach Art der Aufnahmen feinbaulich atakter Stoffe zeigte. Wasserärmere Gemische lieferten einen scharfen Ring (Fig. 7)

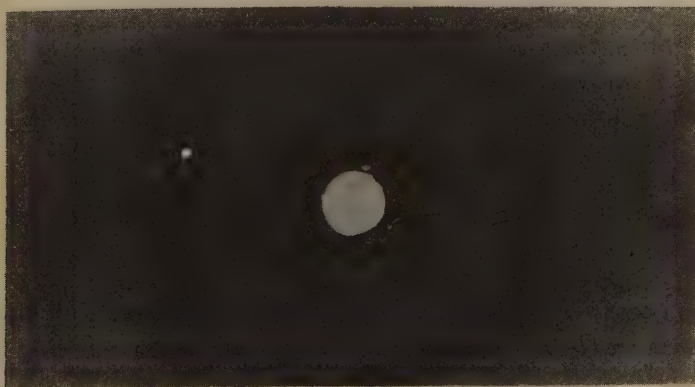


Fig. 7. Debye-Scherrer-Diagramm schwach gewässerter Bromphenanthren-sulfosäure.

und zwar in der ungefähren Lage einer stark hervortretenden Interferenz der kristallinen Phase. Die Ausmessungen ergaben nämlich eine lineare Differenz der Durchmesser auf dem Filmstreifen von $52,3 - 51,3 = 1$ mm, wobei der höhere Wert der kristallinen Substanz zukommt. Dem entsprechen (1. Ordnung vorausgesetzt) $d = 3,40 \text{ \AA}$ beim kristallinen und $3,47 \text{ \AA}$ beim parakristallinen Material. Die feinbauliche Periodizitätsdifferenz beträgt also etwa $0,1 \text{ \AA}$, im Sinne einer Erweiterung beim gewässerten Objekt. Es bestätigte das eine bereits früher im Leipziger Mineralogischen Institut auf meinen Wunsch von Dr. W. Hofmann ausgeführte Aufnahme.

Danach ist anzunehmen, daß es sich hier um eine Quellung des Feinbaus, nicht etwa um ein Auseinanderrücken von Mizellen handelt. Von den vielen zum Effekt kommenden feinbaulichen Periodizitäten der kristallinen Substanz bleibt in der wenig gewässerten Phase nach Obigem eine strukturelle Ebenenschar mit etwas erweitertem Abstandswerte bestehen.

Es sei darauf hingewiesen, daß de Broglie und E. Friedel am Natriumoleat, sowie E. Friedel am smektisch lamellar aufgebauten paraazoxybenzoesauren und paraazoxyzimtsauren Äthyl (sowie Mischungen beider) wenige, aber scharfe Interferenzen gefunden und als Ausdruck einer einzig vorhandenen reflektierenden Parallelschar von Strukturebenen gedeutet haben¹⁾.

Austrocknen der gewässerten Bromphenanthren-sulfosäure. Beim Liegenlassen eines (am besten zwecks Verlangsamung des Vorganges mit einem Deckgläschen versehenen) gewässerten Präparates erkennt man, wie die nematische Phase von der smektischen, zufolge Verdunsten des Wassers, allmählich aufgezehrt wird (Fig. 8). Schließlich wandelt sich die smektische Abart in die kristalline Bromphenanthren-sulfosäure um (Fig. 9), an welcher der Wässerungsvorgang von neuem vorgenommen werden kann.

In dem durch Eintrocknen verfestigten Material macht sich ein mehr körniges, gelegentlich einer petrographischen Kontaktstruktur ähnelndes Gefüge geltend; wenn noch längliche Gebilde dabei sind (Fig. 9), so ist deren Haupterstreckung optisch negativ. Zu erwähnen ist schließlich die gelegentliche Entstehung in großer Menge aus der wässerigen Lösung sich ausscheidender fein lanzettförmig zugespitzter, zuweilen an den Enden auch kammartig gegliederter Kristalle mit lebhaften Polarisationsfarben. Ihre zur Längsrichtung ungefähr parallele Auslöschung ist optisch negativ.

¹⁾ G. u. E. Friedel, Z. Krist. 79, 325. 1931. Vgl. auch K. Herrmann u. A. H. Krummacher, Z. Krist. 81, 317. 1932.

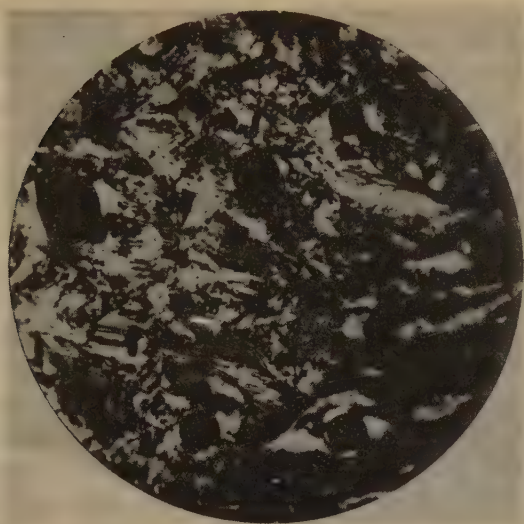


Fig. 8. Austrocknende gewässerte Bromphenanthren-sulfosäure. Smektische Phase links, nematische rechts. Luftblasen. + N. Vergr. 1:300.

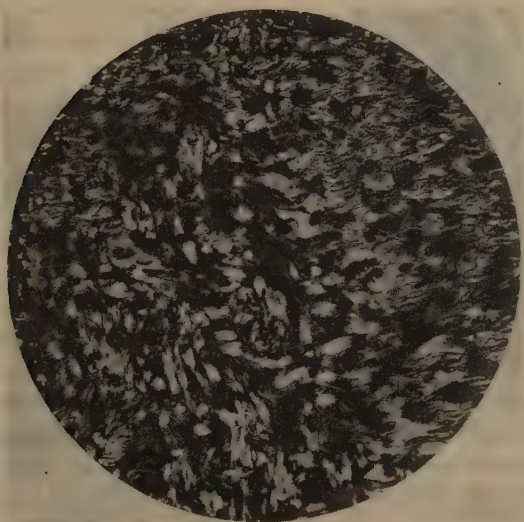


Fig. 9. Durch Austrocknen aus gewässelter Bromphenanthren-sulfosäure entstandene kristalline. Art. + N. Vergr. 1:250.

4. Vergleich der allgemeinen physikalisch-chemischen Art der Bromphenanthrensulfosäure mit organischen Parakristallen.

Chemische Inhomogenität. D. Vorländer hat überzeugend nachgewiesen, daß flüssig-parakristalline Stoffe in voller chemischer Reinheit hergestellt werden können. Damit wurde seinerzeit der Einwand, es handle sich bei den »flüssigen Kristallen« ihrem Wesen nach stets um Gemische, völlig widerlegt. Andererseits zeigten die Erfahrungen besonders von O. Lehmann, D. Vorländer, R. Schenck, daß physikalisch homogene Mischungen dieser Gebilde untereinander, und auch Gemische mit nichtparakristallinen Substanzen wie Bromnaphthalin, Olivenöl, Glycerin, Zuckerlösung, Kolophonium usw. in unzähligen Variationen hergerichtet werden können, die weit über die isomorphe Mischbarkeit der Kristalle hinausgehen. Solche Mischkörper weisen die Charakteristika der »flüssigen Kristalle« ebenso deutlich auf wie die reinen Materialien, gelegentlich sogar in herausgehobener Schönheit; ja zuweilen kommt die parakristalline Art überhaupt erst bei Gemischen zum Vorschein, im Gegensatz zu deren Komponenten, wie etwa Anissäure und Anisalpropionsäure. In diesem Zusammenhange gewinnt die Mischung der Bromphenanthrensulfosäure mit Wasser allgemeinere Bedeutung, und in Würdigung aller obigen Umstände kann also keinesfalls die chemische Inhomogenität organischer Objekte als ein Hindernis ihrer Einstellung bei den flüssigen Parakristallen gelten. Wenn auch, noch allgemeiner gedacht, das plasmatistische Material im Vergleich zum anorganischen nach den vorliegenden Erfahrungen eine besonders große Mischungskomplikation aufweist, so liegt darin doch nur ein gradueller Unterschied, bei dem im übrigen noch nicht bekannt ist, wie weit die organische Komplikation verringert sein kann, ohne Lebensäußerungen auszuschließen. Auch zeigen anorganische, isomorphe Mischungen und kolloide Lösungen hochgradig steigerungsfähige Inhomogenitäten. Zudem ist die Aufstellung eines Unterschiedes in dem Sinne, daß die Inhomogenität im Organischen zu seinem Wesen gehöre, was im Anorganischen nie der Fall sei, nicht stichhaltig, wie z. B. anorganische Eutektika erweisen, deren quantitative thermische und mechanische und sonstige physikalische Umstände sehr stark von denen ihrer Komponenten abweichen können. Entsprechend liegen die oben erwähnten Verhältnisse bei der Vermengung nichtparakristalliner Substanzen zu parakristallinen Gebilden. Auch bei ihnen ist der Mischungscharakter oft die Bedingung für das parakristalline Wesen der betreffenden Stoffe.

Morphologische Verhältnisse. Gestaltliche Individualisierungen finden sich sowohl bei anorganischer als auch organischer Para-

krystallinität. Beispielsweise haben die nematischen Tropfen der Bromphenanthrensulfosäure und vieler anderer künstlicher Parakristalle ihr Gegenstück in den flüssigen, lipoiden Kügelchen im Nebennierenfett des Menschen. Eine Anisotropie der Gestalt zeigen die stabförmigen Parakristalle des Azoxybenzoesäureäthylesters und die ähnlich geformten, massigen parakristallinen Chromatinkopfteile vieler Spermien, welchem Vergleich, gleichwie der einschlägigen Optik, die Fig. 10/11 dienen mögen¹⁾. Weiterhin sind die oben beschriebenen und in Fig. 5, S. 386 abgebildeten spindeligen Gestalten der smektisch gewässerten Bromphenanthrensulfosäure ein gestaltliches Gegenstück zum organisch Parakristallinen und zwar zu glatten Muskelfasern. Entsprechendes findet man in manchen anderen Fällen.

Optische Verhältnisse.

In engem Zusammenhange mit den morphologischen und feinbaulichen Umständen steht die Optik parakristalliner anorganischer und organischer Stoffe. Ihre Doppelbrechung ist eine autonome, dem Material eigene, nicht durch äußere Umstände wie etwa bei mechanisch beanspruchter Gelatine veranlaßte Erscheinung, und beruht auf einer der Substanz



Fig. 10. Spermien von *Sepia officinalis* in polarisiertem Lichte. Nach W. J. Schmidt.

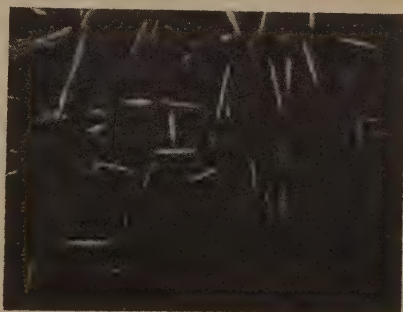


Fig. 11. Stäbchenförmige Parakristalle von azoxybenzoesaurem Äthyl. Ausschnitt einer Figur von D. Vorländer.

1) Infolge der Zartheit des Spermienanhangs und entsprechend niedriger optischer Polarisation tritt er in Fig. 10 nicht heraus. Nach dem Eindringen eines Spermiums in die Eizelle werden solche Anhänge abgegliedert. Es liegt dann ein morphologisch beträchtlich vereinfachter Parakristall vor.

primär zukommenden feinbaulichen Bündelung. Eine gelegentlich als möglich angeführte Isotropie nach Art regulärer Kristalle ist bei einer Parakristallinität ausgeschlossen. Die Bromphenanthren-sulfosäure erweist solche Beziehungen in ausgezeichneter Weise; zumal in den erwähnten Fällen der Grenzflächenanpassung.

Selbstverständlich ist solch ein optisches Verhalten aber auch mit dreidimensional periodischem Feinbau in Einklang. Die Röntgenographie in Verknüpfung mit der Optik gibt in Zweifelsfällen einen Anhalt zur Unterscheidung. Nach den einschlägigen Erfahrungen, besonders von W. Kast, K. Herrmann u. A. H. Krummacher, G. u. E. Friedel u. a., auch nach den oben dargelegten Ergebnissen, ist es in der Tat durch Kombination von Optik und Röntgenographie praktisch möglich, Kristallines von Parakristallinem zu unterscheiden. In dem Sinne seien auch die Erfahrungen an den organismischen Substanzen der Spermien¹⁾ und die von G. Böhm, z. T. mit K. F. Schotzky²⁾ erzielten Röntgeninterferenzen an Muskeln besonders von *Rana esculenta* und von Schildkröten erwähnt. Es zeigten sich Interferenzbilder, bei denen sowohl am lebenden als auch am getrockneten Muskel sich zwei besonders charakteristische Interferenzpunkte herausheben, deren Verbindungslinie senkrecht zur Muskelfaserung steht. Nach G. Böhm und K. F. Schotzky wird ein mizellarer Bau der Muskelsubstanz dadurch angezeigt, daß ein wasserreiches, lebendes Objekt, soweit erkennbar, die besagten Punkte im Diagramm an derselben Stelle aufweist wie der getrocknete Muskel. Eine Differenz der feinbaulichen Periodizität liegt danach nicht vor; das Wasser ist als Zwischenfülle parakristalliner Mizellen aufzufassen.

Thermische Verhältnisse. In thermischer Hinsicht machen es die Beobachtungen an der Bromphenanthren-sulfosäure erforderlich, die Auffassung zu besprechen, es sei die Verifizierung des Schemas kristallin \rightleftharpoons parakristallin \rightleftharpoons isotrope Schmelze durch Erhitzen bzw. Abkühlen für die Einreihung einer Substanz in die parakristalline Gruppe verbindlich. Das trifft nicht zu. Sieht doch im Gegenteil D. Vorländer z. B. das Ausbleiben einer isotropen Schmelze beim Erhitzen parakristallinen Materials geradezu als den Ausdruck eines besonders stabilen gebündelten Feingefüges an. Auch kann, wie bekannt, die Überführung parakristalliner Stoffe in die Raumgitterphase wegfallen. Das erwähnte Schema kommt also für die Einreihung in die parakristalline Gruppe als Grundbedingung

1) F. Rinne, Naturw. 18, 837. 1930; Ctbl. Min. A 1931, 238.

2) G. Böhm und K. F. Schotzky, Naturw. 18, 282. 1930. G. Böhm, Z. Biol. 91, 203. 1934; 92, 447. 1934. Dort auch sonstige Literatur.

ebensowenig in Betracht, wie die Art des Entstehens und Vergehens für die Bezeichnung einer Substanz als Kristall. Es handelt sich bei solchen systematischen Einordnungen im Grunde stets um den jeweils vorliegenden Feinbau. Sehr wohl kann man sich oft mit Anhaltspunkten begnügen, evtl. mit Kombinationen solcher; beim Kristallinen ist im allgemeinen bereits durch seine etwaige Morphologie im Sinne des Häuyschen Grundgesetzes der Raumgitterbau erwiesen¹⁾.

Hinsichtlich der gewässerten Bromphenanthrensulfosäure erscheint also der Nachweis ihrer Parakristallinität durch die geschilderten Verhältnisse gesichert.

Als Ergänzung nötig ist hier aber noch eine Überlegung über die Rolle von Wasser als parakristallisierender Faktor. Der Übergang der kristallinen Bromphenanthrensulfosäure in die geschilderte parakristalline Substanz wird so zu erläutern sein, daß die intime Durchtränkung zufolge der hohen Dielektrizitätskonstante 80 des Wassers die feinbaulichen elektrischen Bindungen soweit (theoretisch auf $1/80$) lockert, wie es sich bei anderen Substanzen durch Erhitzen, also durch thermische Erhöhung der feinbaulichen Mobilität vollzieht. In beiden Fällen wird der dreidimensional periodische Verband der Moleküle zerstört, aber unter der Gunst der molekularmorphologischen oder molekularenergetischen Umstände zunächst noch eine parakristalline Stellung der Teilchen gewährleistet. Die substituierte Sulfosäuregruppe mag dabei die bekannte wasserfreundliche Rolle spielen. Vergleichsweise sei auf die Fettsäuren $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ hingewiesen, deren gleichfalls hydrophile (COOH)-Gruppe die oft erörterte Molekularverknüpfung mit Wasser in Form eines Films von parallelen Molekülen, wenn auch nur in monomolekularer Stärke, bewirkt.

Dem Übergang des parakristallinen Zustandes in eine feinbaulich ungeordnete Schmelze entspricht bei der Bromphenanthrensulfosäure der Umbau ihrer nematischen Phase in eine isotrope wässrige Lösung. Bei den in Wasser unlöslichen Eiweißstoffen wird die entsprechende Wandlung bereits im Verlauf der Quellung beendet. Die parakristallinen Spermien kugeln sich dabei ab und erweisen ihre dabei vollzogene feinbauliche Ataxie, wie die Lösung der Bromphenanthrensäure, durch optische Isotropie.

1) Täuschungen durch Para- und Pseudomorphosen sind meist leicht zu beheben. Die Verhältnisse an komplexen Gebilden, wie Hämoglobin, die trotz kristallographischer Gestaltung und regelrechter optischer Wirksamkeit keinen entsprechenden röntgenographischen Effekt geben (vielleicht wegen abnormer Feinbauperiodizität oder besonderer Strukturen) erfordern weitere Untersuchungen.

Strukturbetrachtungen an Siliciumverbindungen unter Zugrundelegung von tetraedrischer Raumbeanspruchung der Atome.

Von

Richard Reinicke in München-Planegg.

(Mit 19 Textfiguren.)

In Analogie zu früheren Ausführungen über die Raumbeanspruchung des Kohlenstoffatoms im Diamantgitter wird auch für den Wirkungsbereich des Siliciumatoms ein Tetraeder mit eindeutig bestimmter Kante hergeleitet, und zwar aus dem Elementarwürfel des krist. Siliciums. Das gleiche Tetraeder findet sich in genau derselben Anordnung im Gitter des regulär krist. SiC wieder, wie zahlenmäßig belegt werden kann. Auch in den verschiedenen Erscheinungsformen des festen SiO_2 kommt es in unveränderter Größe vor, aber bei der quantitativen Auswertung wird festgestellt, daß die gegenseitige Zuordnung der Si -Tetraeder in allen diesen Fällen eine andere sein muß als vorher: die Si -Tetraeder sind nicht mehr Ecke an Ecke, sondern Fläche gegen Fläche orientiert. Dadurch wird erklärlich, warum nach der bisherigen Kugelpackungsvorstellung das Si im SiO_2 durch eine unverhältnismäßig kleine Kugel dargestellt werden mußte. Nach dem neuen Modellverfahren erscheinen sämtliche Modifikationen des SiO_2 unter einem einheitlichen Gesichtspunkt aufgebaut. So gelingt es beispielsweise, α und c beim hexagonalen α -Tridymit aus der Kantenlänge des Elementarwürfels des regulären α -Cristobalits exakt zu berechnen. Cristobalit, Tridymit und Quarz (sowie späterhin Kieselglas) werden durch verschiedene, aber streng gesetzmäßige Einstellung der Si -Tetraeder zueinander erklärt. Die α - und β -Phasen (ebenso die γ -Form des Tridymits) werden ganz allgemein aus den beiden räumlichen Möglichkeiten der hochsymmetrischen Einreihung der O -Tetraeder zwischen je zwei Si -Tetraedern gedeutet. Die SiO_4 -Gruppe der Orthosilikate ist bereits in den SiO_2 präformiert vorhanden. Der amorphe Zustand kann unter Beibehaltung der Schwerpunktslagen der Atome dadurch veranschaulicht werden, daß in ihm bloß das die Tetraeder richtende Prinzip fehlt.

1. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit bezweckt wie die frühere¹⁾, an die Stelle der kugelförmigen Atom- bzw. Ionenräume eine bessere »zweite Näherung« zu setzen und den Nachweis zu erbringen: Der tetraedrische Wirkungsbereich ist ein typisches Bauelement sämtlicher Atome.

1) R. Reinicke, Z. Krist. 78, 334—362. 1931.

Im folgenden soll dieser Grundgedanke an einigen Verbindungen des Siliciums durchgeführt werden. Das gesicherte Fundament bildet

2. das Raumgitter des kristallisierten Siliciums.

Fig. 1 stellt, wie üblich, die Zuordnung der Atome im Elementarwürfel des krist. Siliciums schematisch dar. Da das Silicium bekanntlich im Diamanttyp kristallisiert, ist die Abbildung mit Fig. 1 der eben zitierten Abhandlung über den Kohlenstoff identisch und von dort in der neuen Bedeutung unverändert übernommen.

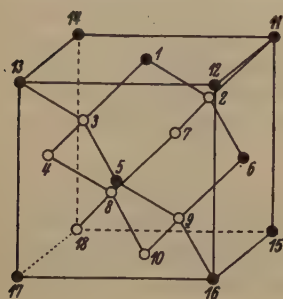


Fig. 1.

An Stelle des Tetraeders kann wie früher zweckmäßig ein mit 6 Flächen-diagonalen versehenes Würfelchen verwendet werden; so sind in Fig. 2 die beiden möglichen Raumlagen durch Strichelung der Diagonalen angedeutet.



Fig. 2.

Fig. 1. Schematische Darstellung des Elementarwürfels des krist. Si.

Fig. 2. Würfel mit einbeschriebenem Tetraeder und Gegentetraeder.

Unter der naheliegenden Voraussetzung, daß genau wie beim Elementarwürfel des Diamanten auch bei dem des krist. Siliciums die einzelnen Tetraeder über Eck einander zugeordnet sind, gilt wie früher dafür die jetzige Fig. 3 (ehemals Fig. 4), natürlich mit anderen Dimensionen als beim krist. Kohlenstoff. In



Fig. 3.

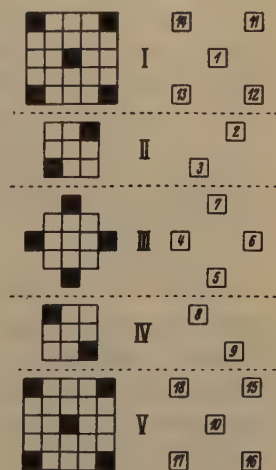


Fig. 4.

Fig. 3. Elementarwürfel des Si mit Tetraederanordnung über Eck.

Fig. 4. Etagenschnitte durch Fig. 3.

Fig. 4 sind zum besseren Verständnis für die räumlichen Beziehungen wieder Schnitte durch die einzelnen Etagen der Fig. 3 hindurch geführt und diese untereinander gelegt.

Die schwarzen Quadrate sind die eigentlichen Bausteine, die man zweckmäßig bunt anfärbt. Die beigegefügtten Zahlen entsprechen denen in Fig. 1 und 3. Die weißen Quadrate beziehen sich auf die dem Ganzen erst einen Halt verleihenden, einzuschaltenden weißen Hilfswürfelchen, die zugleich zahlenmäßig die Raumverhältnisse wiedergeben.

Zur praktischen Ausführung des Modelles ist es am zweckmäßigsten, die Würfel 11 bis 18 in den Ecken eines aus quadratisch zugeschnittenen Glasplatten gefertigten Hohlwürfels unterzubringen, in den hinein der frühere »Zentralbau« genau paßt.

Natürlich kann man den Elementarwürfel direkt aus Tetraedern aufbauen, die man in gewohnter Weise auf vertikal aufgestellten Metallstäbchen aufreht; jedoch geht dabei die unmittelbare Einsicht in die numerischen Verhältnisse verloren.

Die wahren Dimensionen lassen sich aus der experimentell ermittelten Kantenlänge des Elementarwürfels für das krist. Silicium unschwer berechnen. Diese beträgt¹⁾ als Mittel aus Bestimmungen von W. Gerlach²⁾ einerseits, H. Küstner und H. Remy³⁾ anderseits

$$a_w = 5,42 \text{ \AA}.$$

Daraus ergibt sich für die Kante z unserer Aufbauwürfelchen aus Fig. 1, 3 und 4 unmittelbar der Wert

$$z = \frac{a}{4} = 1,355 \text{ \AA}.$$

Die Kantenlänge des Silicium-Tetraeders ist demnach

$$z \cdot \sqrt{2} = 1,916 \text{ \AA},$$

wohingegen die entsprechenden Maße für die Raumbeanspruchung des Kohlenstoffatoms waren⁴⁾:

$$y = 0,8899 \text{ \AA},$$

$$y \cdot \sqrt{2} = 1,2635 \text{ \AA}.$$

In der ersten Abhandlung⁵⁾ war bereits die Vermutung geäußert worden, im Siliciumgitter möchte aus gewissen Gründen die Tetraederanordnung »Fläche gegen Fläche gekreuzt« verwirklicht sein. Auch für diese Mög-

1) Strukturber. S. 21.

2) Physikal. Z. 22, 557. 1921; 23, 114. 1922.

3) Physikal. Z. 24, 25. 1923.

4) R. Reinicke, l. c. S. 339.

5) R. Reinicke, l. c. S. 356.

lichkeit gilt die Querschnittsfigur 4, nur sind unter Beibehaltung derselben Raumstellungen für die in Fig. 3 in den Ecken sowie den Flächenmitten postierten Würfelchen die Etagenbilder II und IV um je 90° zu drehen. Der »Mittelbau« gewinnt dabei das Aussehen in Fig. 5, d. h. die früheren Würfelchen 2, 3, 8, 9 haben einen Platzwechsel vollzogen nach 2', 3', 8', 9'. Die Eckwürfel 11 bis 18 der Fig. 3 sind hierzu in unveränderter Lage ergänzt zu denken.

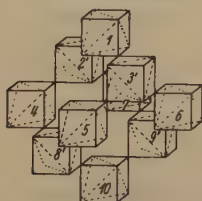


Fig. 5.



Fig. 6.

Fig. 5. Zentralbau der Anordnung »Fläche gegen Fläche gekreuzt«.

Fig. 6. Koordinationszahl 4, veranschaulicht durch Fläche gegen Fläche gekreuzte Tetraeder.

In Fig. 6 ist die in dieser Weise veranschaulichte Koordinationszahl 4 gesondert für sich herausgestellt. Sie kann z. B. aus Fig. 5 dadurch hervorgegangen gedacht werden, daß der Würfel 3' sich in Fig. 6 im Zentrum befindet und ihm die Würfel 1, 5, 6 sowie 12 (letzterer nur in Fig. 3 gezeichnet) zugeordnet sind.

Die Anordnungsmöglichkeit der Tetraeder Fläche gegen Fläche zeigt, daß die oben ermittelten Dimensionen für die Siliciumtetraederchen keineswegs schon von vornherein eindeutig festgelegt sind; denn in Fig. 6 können die Tetraeder unter Erhaltung der Schwerpunktsabstände auch größer sein. Die Frage ist, welche Größe maximal erreicht werden kann. Das gleichmäßige Größerwerden aller Tetraeder in Fig. 6 ist erst dann beendet, wenn ihre einander zugekehrten Flächen sich berühren. Dann muß der ursprüngliche Stoßpunkt z. B. des in Fig. 6 in der Mitte und des hinten links oben gelegenen Würfelchens in die gemeinsame Grenzfläche der beiden angewachsenen Tetraeder hineinfallen. Das ehemalige Ausgangstetraeder ist dem daraus gewordenen zum Schluß einbeschrieben, so daß die Eckpunkte des kleineren die Flächenmittelpunkte des größeren sind (Fig. 7).

Man sieht das unmittelbar ein, wenn man sich z. B. in Fig. 6 an Stelle des Zentraltetraeders auch noch das Gegentetraeder eingezeichnet denkt.

Die beiden Kantenlängen in Fig. 7 und 8 stehen dann im Verhältnis 1:3. Das rechte Verständnis für Fig. 8 eröffnet sich jedoch erst etwas später.

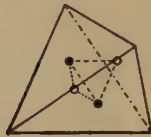


Fig. 7.



Fig. 8.

Fig. 7. Tetraeder mit einbeschriebenem Tetraeder.

Fig. 8. Veranschaulichungsmodell zu Fig. 7.

Die dreifache Kantenlänge kann indessen von den gleichzeitig anwachsenden Tetraedern der Fig. 6 unmöglich verwirklicht werden, weil die Tetraeder bereits vor der eintretenden Flächenberührung mit ihren Ecken wechselseitig zusammenstoßen, und zwar geschieht dies bei Erreichung der Kantenlänge $2z$. Diese Verhältnisse lassen sich unter Verwendung der Modellwürfel alter Größe gleichfalls sehr einfach veranschaulichen. Fig. 9 zeigt die beiden auf die doppelte Kantenlänge angewachsenen Tetraeder der Fig. 2 in entsprechender Raumlage.



Fig. 9. Modellmäßige Tetraederdarstellung mit, im Vergleich zu Fig. 2, verdoppelter Kantenlänge.

An die Stelle jedes ursprünglichen Einzelwürfels ist also ein Komplex von vier solchen getreten, die durch zwei weiße Hilfswürfel zu einem Ganzen vereinigt werden. Die die Tetraederkanten vorstellenden Flächendiagonalen werden jetzt natürlich erst nach erfolgtem Zusammenkleben eingetragen. Nunmehr dürfte auch Fig. 8 ohne weiteres verständlich sein: hier ist die einstmalige einfache Kantenlänge auf den dreifachen Betrag gesteigert. Ganz im Inneren befindet sich ein Würfel, dessen Tetraeder — zwei Ecken davon sind durch kleine schwarze Kreise entsprechend den Verhältnissen in Fig. 7 markiert — dem größeren Tetraeder selber einbeschrieben ist.

In Fig. 10 sind die Beziehungen der Fig. 6 mit aufs Doppelte gesteigerten Tetraederkanten dargestellt, und zwar in zweifacher Ansicht, um recht weitgehenden Einblick in den Tatbestand zu gewähren und das eventuelle Nachkleben zu erleichtern. Die links stehende Abbildung ist das direkte Korrelat zu Fig. 6. Die Schwerpunktsentfernungen vom Zentrum sind, wie unmittelbar einleuchtet, in Fig. 6 und 10 übereinstimmend gleich $z \cdot \sqrt{3}$, wenn z wieder die einfache, ursprüngliche

Würfelkante bedeutet. Noch überzeugender wirkt es vielleicht, wenn man sich vergegenwärtigt, daß in beiden Fällen die Schwerpunkte der äußeren vier Tetraeder voneinander den Abstand $2z \cdot \sqrt{2}$ haben.

Während aber in Fig. 6 die Tetraeder gleichsam freischwebend gegeneinander fixiert angebracht waren, stoßen in Fig. 10 die vier äußeren mit ihren (durch kleine Kreise markierten) Ecken zusammen, und in den Hohlraum ist das fünfte, zu gleicher Größe angewachsene vollkommen symmetrisch derart eingebettet, daß seine Seitenflächen von den ihnen zugekehrten Innenflächen der anderen vier überall den gleichen Abstand haben, ohne sie doch selber zu berühren.

An sich könnte natürlich das mittelste Tetraeder auch noch größer werden, aber da Fig. 10 bloß ein Ausschnitt aus einem größeren Verbande ist und für jeden Partner die gleichen Gesetze gelten, trifft auch für das Zentraltetraeder die vorhin abgeleitete Einschränkung zu.

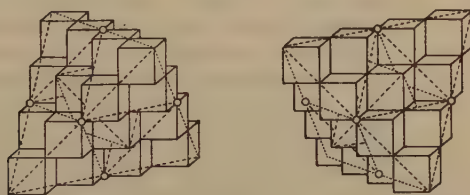


Fig. 10. Fig. 6 mit verdoppelter Kantenlänge der Tetraeder unter Beibehaltung der Schwerpunktsabstände.

Fig. 10 liefert also das interessante Ergebnis, daß bei der Anordnung »Fläche gegen Fläche gekreuzt« unter Beibehaltung desselben Schwerpunktsabstandes $z \cdot \sqrt{3}$ doch die Kantenlänge der zugehörigen Tetraeder innerhalb der Grenzen $z \cdot \sqrt{2}$ und $2z \cdot \sqrt{2}$ schwanken könnte, ohne daß neue Bedingungen eintreten würden.

Daß dennoch die vorhin aus dem Raumgitter des krist. Siliciums berechnete Größe

$$z \cdot \sqrt{2} = 1,916 \text{ \AA}$$

eindeutig zutreffend ist, lehrt die numerische Auswertung des Gitters der im Zinkblendetyp kristallisierenden, früher sog. »amorphen« Siliciumcarbid-Modifikation, denn hier liegt der seltene Fall einer einfachen Verbindung zwischen zwei typisch vierwertigen Elementen vor.

3. Das Raumgitter des regulären Siliciumcarbids.

Siliciumcarbid ist in fünf verschiedenen Modifikationen bekannt, drei hexagonalen und je einer rhomboedrischen sowie regulären.¹⁾ Wir betrachten zunächst nur die letztere.

1) H. Ott, Z. Krist. **61**, 515. 1925; **62**, 201. 1925; **63**, 1. 1926.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß für die Kanten der das Kohlenstoff- und das Silicium-Tetraeder einschließenden Würfelchen verschiedene Werte

$$y = 0,890 \text{ \AA} \text{ für } C,$$

$$z = 1,355 \text{ \AA} \text{ » } Si$$

berechnet worden sind, bauen wir den Elementarwürfel des regulären SiC aus großen und kleinen Würfelchen gemischt zusammen. Fig. 11 zeigt die hindurch gelegten Etagenschnitte analog der einheitlich konstituierten Fig. 4.



Fig. 11.

Etagenschnitte durch den Elementarwürfel des regulär krist. SiC .

Am besten klebt man wieder wie früher den Zentralbau für sich gesondert zusammen und ergänzt ihn durch Ansetzen von vier Ecksäulen zum vollen Elementarwürfel. Im Interesse größtmöglicher Vereinfachung des Modelles, das ja keine wahren Größenverhältnisse wiederzugeben braucht, empfiehlt es sich, für das Si Würfelchen mit gegenüber dem C verdoppelter Kantenlänge zu verwenden, da aus naheliegenden Gründen in diesem Falle auch das Ausfüllen der Zwischenräume mit Hilfsklötzen recht bequem ist.

Unter der Voraussetzung, daß, wie beim krist. Kohlenstoff und wahrscheinlich beim krist. Silicium selber, so auch beim Siliciumcarbid Tetraederecke direkt an Tetraederecke gelagert ist, kann man aus den früher bei den reinen Bestandteilen gefundenen Werten für y und z die Länge a_w der Kante des Elementarwürfels des regulären SiC sehr einfach berechnen. Es

besteht nämlich, wie man an Hand des obersten bzw. untersten Querschnittsbildes der Fig. 11 ohne weiteres einsieht, die Beziehung:

$$a_w = 2 \cdot (y + z),$$

$$a_w = 4,49 \text{ \AA}.$$

Andererseits hat man¹⁾ experimentell gefunden²⁾:

$$a_w = 4,37 \text{ \AA}.$$

Die Abweichung zwischen Tetraedertheorie und tatsächlichem Ergebnis beträgt demnach nur

$$2\frac{2}{3}\%,$$

d. h. in Ansehung der möglichen Versuchsfehler besteht weitgehende Übereinstimmung.

1) H. Ott, l. c.

2) Strukturber. S. 77.

Ferner läßt sich der Abstand d jedes Kohlenstoffschwerpunktes vom nächsten Siliciumschwerpunkt berechnen zu

$$d = \frac{y+z}{2} \cdot \sqrt{3},$$

$$d = 1,94 \text{ \AA},$$

während H. Ott¹⁾, übrigens für alle Modifikationen übereinstimmend, den etwas kleineren Wert

$$d = 1,90 \text{ \AA}$$

ermittelt hat.

Der Radius r_1 der dem z -Würfel umbeschriebenen Kugel ist:

$$r_1 = \frac{z}{2} \cdot \sqrt{3} = 1,17 \text{ \AA},$$

der Radius r_2 der y -Kugel:

$$r_2 = \frac{y}{2} \cdot \sqrt{3} = 0,77 \text{ \AA}.$$

Das sind aber genau die Radien der bisherigen Silicium- bzw. Kohlenstoffkugel!²⁾ Damit ist für diesen Fall der Anschluß an die jetzt geltenden Vorstellungen vollzogen. Für das regulär kristallisierende Siliciumcarbid gilt also gleichfalls die Tetraederzuordnung über Eck, die für die beiden reinen Komponenten charakteristisch war.

Um den logischen Zusammenhang nicht zu zerreißen, werden die drei hexagonalen Carborund-Modifikationen erst später abgehandelt werden. Im Prinzip wurde ihrer schon früher³⁾ kurz Erwähnung getan, wenngleich sich herausstellen wird, daß die Dinge hier doch nicht ganz so liegen. Der Ausweg wurde aber auch bereits angedeutet.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß es unter Benutzung von Tetraedern an Stelle von diesen umbeschriebenen Kugeln nicht mehr erforderlich ist, deren Radien variieren zu lassen, daß vielmehr die Kantenlängen der den einzelnen Elementen bezüglich ihrer Raumbesprechung zukommenden Tetraeder ein für allemal konstant sind.

Ein besonders günstiges und dankbares Objekt stellen die zahlreichen Modifikationen des Siliciumdioxys dar. Den natürlichen Anknüpfungspunkt bildet die höchste vor dem Schmelzen beständige Form, der α -Cristobalit.

Die α - und β -Phasen werden hier nach dem wohl begründeten Vorschlage von W. Eitel in seiner Physikalischen Chemie der Silikate, Leipzig 1929, Fußnote zu S. 37, sowie S. 199, konsequent in der Weise unterschieden, daß die bei den höchsten Temperaturen stabilen α , die niedriger beständigen β genannt werden.

1) H. Ott, l. c. 2) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII, S. 35. 3) R. Reinicke, l. c. S. 355.

4. Die Struktur des α -Cristobalits.

Das Siliciumdioxyd ist im Gegensatz zu dem sonst formal nahestehenden Kohlendioxyd ein hochpolymeres Gebilde, das man eigentlich schreiben sollte



Die trotzdem für gewöhnlich beibehaltene Formulierung SiO_2 bringt lediglich die stöchiometrische Zusammensetzung zum Ausdruck, weil man eben keine Kenntnis von der Molekulargröße besitzt.

Beim α -Cristobalit, der sich beim Übergang aus dem Schmelzfluß in den festen Aggregatzustand zuerst stabil abscheidenden Kristallart, liegen insofern besonders einfache Bedingungen vor, als er nicht nur regulär kristallisiert, sondern die Siliciumatome sind in seinem Ge-

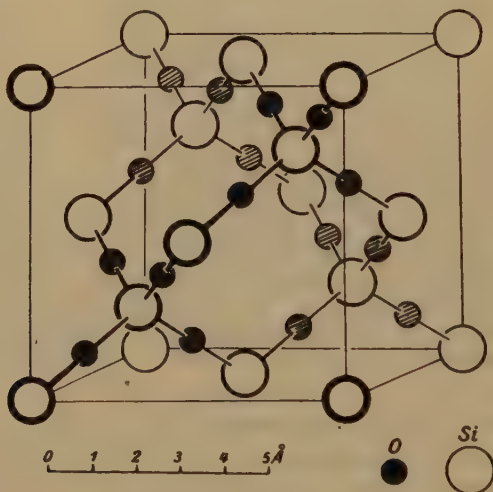


Fig. 12. Elementarwürfel des α -Cristobalits.

füge nach den röntgenographischen Ergebnissen auch genau so angeordnet wie beim kristallisierten Silicium selber sowie bei der regulären Modifikation des Siliciumcarbids: sie besetzen die Punkte eines Diamantgitters (Fig. 12). Dieses ist nur dadurch gleichsam aufgeweitet, daß immer gerade in der Mitte zwischen zwei benachbarten Siliciumatomen jeweils ein Sauerstoffatom eingeschaltet ist.

Bei der Darstellung der Atome durch Kugeln erscheinen die sämtlichen Siliciumatome untereinander völlig gleichwertig, da sich jedes im Zentrum eines regulären Tetraeders befindet, dessen vier Ecken mit Sauerstoffatomen besetzt sind. Auch in der Lage der Sauerstoffatome

ist keinerlei Verschiedenheit zu erkennen, halbiert doch jedes die Verbindungslinie der beiden nächstbenachbarten Siliciumatome.

Ganz andere Verhältnisse treten ein, sobald sowohl die Siliciumbereiche als auch die Raumbeanspruchungen der Sauerstoffatome mit Hilfe von Tetraedern anschaulich gemacht werden.

Fig. 13 zeigt die neue Anordnung analog der Fig. 11 in untereinander gelegten Etagen I bis V, wobei V dem horizontalen Mittelschnitt durch den Elementarwürfel (Fig. 12) entspricht.

Die schwarzen Quadrate bedeuten wieder die eigentlichen Aufbauwürfelchen bzw. genauer gesprochen die diesen einbeschriebenen Tetraeder, und zwar stellen die größeren wie in Fig. 11 die Siliciumatome vor, die kleineren aber repräsentieren jetzt die Sauerstoffatome. Die schraffierten Quadrate in jeder Schnittebene geben immer die darunter folgende nächste Schicht wieder, deren Bausteine man also gewissermaßen schon hindurch schimmern sieht. Dadurch sollen die wechselseitigen Beziehungen zwischen den Nachbarschichten deutlicher hervortreten. Wenn der ganze Würfel in dieser Weise zur Darstellung kommen soll, so müßte sich eigentlich an den fünften Schnitt noch ein sechster bis neunter Schnittebene. Da diese aber den bloß um 90° gedreht zu denkenden Bildern IV bis I in dieser Reihenfolge genau entsprechen, so sind sie der Platzersparnis halber nicht mehr beigegeben. Man beachte, daß die kleinen schraffierten Quadrate der Ebene V gegen die schwarzen des Schnittes IV bereits um 90° gedreht sind.

Welche von den beiden möglichen Lagen die Tetraederkanten bei den Würfeln (Fig. 2) haben, ist zunächst ganz nebensächlich, da die Querschnittsbilder beide Fälle gleichzeitig wiedergeben. Eine eindeutige Entscheidung wird erst später getroffen werden.

Die früher an speziellen Modellen für die Raumbeanspruchungen von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff angestellten Untersuchungen des Verfassers¹⁾ haben zu dem Resultat geführt, daß die diesen drei Atomsorten entsprechenden Tetraeder genau die gleiche Kantenlänge besitzen. Damit hat der »Hydridverschiebungssatz« von H. G. Grimm²⁾ eine überaus einfache geometrische Auslegung bzw. Begründung erhalten.

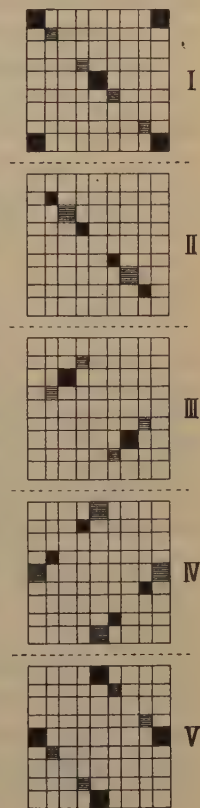


Fig. 13.

Etagenschnitte durch Fig. 12 (bis zur Mittelebene) in Tetraederdarstellung.

1) R. Reinicke, Z. Elektrochem. **35**, 780, 877, 880, 895. 1929.

2) Z. Elektrochem. **31**, 474. 1925. Naturwiss. **17**, 557. 1929.

Ein zweites Mal ausdrücklich formuliert wurde dieses Ergebnis nach erstmaliger Einführung der auch jetzt noch benutzten vereinfachten Modelle¹⁾. Dort ist für die in allen drei Fällen übereinstimmende Länge der Tetraederkante in einer ganz bestimmten Bedeutung der Ausdruck »Valenzspannweite« geprägt worden. Er bezieht sich also lediglich auf die tetraedrische Form der atomaren Raumbeanspruchung und ist, wie nochmals ausdrücklich betont sei, im Grunde gänzlich unabhängig von irgendwelchen willkürlichen Annahmen über die Art der Raumerfüllung im Inneren der Tetraeder.

Für die Modelle empfiehlt es sich, die Unterschiede in der Atomart durch Farbgebung zu markieren und durchweg die Würfelchen für die ihnen eingezeichneten Tetraeder etwa bei

C rot,
O blau,
N grün

anzustreichen. Bei konsequenter Durchführung dieser Bezeichnungen gewöhnt man sich sehr bald daran, dem roten Tetraeder ein für allemal vier freie Valenzecken zuzusprechen, dem blauen dagegen nur zwei usw., ohne daß es erforderlich wäre, die die nachbarliche Verknüpfung vermittelnden Ecken von den funktionsuntüchtigen noch besonders zu unterscheiden. Bei Verwendung von Holzwürfeln, und das sind die billigsten, kommt das Vorhandensein der Faserung als begünstigende Gedächtnisstütze hinzu.

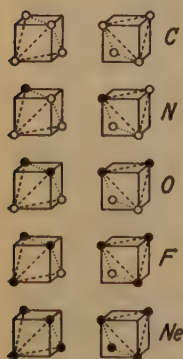


Fig. 14.

Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff usw. in Tetraederdarstellung.

Zeichnerisch kann man diese verschiedenen Qualitäten z. B. wie in Fig. 14 dadurch auseinander halten, daß man die Valenzecken durch Leerkreise bezeichnet, die funktionsuntüchtigen aber durch schwarze Eckkreise.

Beiläufig bemerkt, wird durch diese Tetraederauffassung auch für *O*, *N* usw. ein einigendes Band hergestellt zwischen dem Methantetraeder, dem gleichschenkligen Wasserdreieck und der Ammoniakpyramide, die bisher unvermittelt nebeneinander standen.

Diesen Ergebnissen entsprechend, sind in Fig. 13 die Sauerstoffquadrate in derselben Größe ausgeführt wie die Kohlenstoffquadrate in Fig. 11, und auch für die folgenden rechnerischen Betrachtungen wird der für den Kohlenstoff aus dem Diamantgitter ermittelte Wert ohne weiteres für die Raumbeanspruchung des Sauerstoffatoms übernommen.

1) R. Reinicke, Naturw. Monatsh. (Teubner) 27, 206. 1930.

Wenn wieder die Seite des größeren (*Si*-) Quadrates mit z bezeichnet wird und die des kleineren, den O vorstellenden, mit y , so ergibt sich die in Fig. 13 (I) den Abstand zwischen den Mitten zweier Eckquadrate repräsentierende Kante des Elementarwürfels des α -Cristobalits zu

$$a_w = 4 \cdot (y + z).$$

Für sie ist experimentell ermittelt worden¹⁾:

$$a_w = 7,12 \text{ \AA}.$$

Durch Einsetzen des mit großer Genauigkeit bekannten Wertes

$$y = 0,890 \text{ \AA}$$

folgt danach für

$$z = 0,890 \text{ \AA}.$$

Es stellt sich also überraschenderweise heraus, daß in Fig. 13 die Siliciumwürfelchen genau die gleiche Kantenlänge haben wie die Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffwürfelchen.

Bei der Herstellung des der Fig. 13 entsprechenden Modelles benötigt man also in Wahrheit gar nicht zwei verschiedene Würfelgrößen, wie das anfangs als selbstverständlich vorausgesetzt wurde, sondern kommt mit einer einzigen aus und unterscheidet dabei die beiden im Gitter vertretenen Atomarten einfach durch verschiedene Farbgebung. Damit ist der große Vorteil verbunden, daß sich alle Berechnungen außerordentlich einfach gestalten, denn, wie bereits erwähnt, sind ja die Würfelchen eigentlich bloß ein Mittel zur gegenseitigen Festlegung der Atomschwerpunkte in den richtigen Abständen. Man kann sie deswegen geradezu als „Abstandswürfel“, die ihnen einbeschriebenen Tetraeder aber kurz und treffend als „Abstandstetraeder“ bezeichnen.

Das merkwürdige Zahlenergebnis kann man auf zwei grundsätzlich verschiedene Arten deuten. Entweder beansprucht das Siliciumatom gar keinen tetraedrischen Raum, sondern einen kubischen, von den gleichen (beiderseits auf Würfel bezogenen) Dimensionen wie das Sauerstofftetraeder; diese Schlußfolgerung stünde jedoch im Widerspruch zu den Berechnungen in den Abschnitten 2 und 3 der vorliegenden Abhandlung. Oder aber, und diese Auffassung halte ich eben deshalb für die wahrscheinlichere, das dort quantitativ bestimmte Siliciumtetraeder findet sich mit denselben Abmessungen auch im Gitter des α -Cristobalits, nur stehen im Gegensatz zu den beiden anderen Gittern die bezüglich ihrer Schwerpunkte zwar wiederum im Diamantverbände angeordneten Siliciumtetraeder wie in Fig. 6 Fläche gegen Fläche gekreuzt, besitzen also einen durch eingeschobene Sauerstoffe aufgelockerten Zentralbau nach Art der Fig. 5. Dann und nur unter dieser Bedingung ist es nämlich

1) Strukturber. S. 174.

möglich, sie ihrer ganzen früheren Ausdehnung nach räumlich unterzubringen und doch im Einklang mit dem letzten Zahlenbefund zu bleiben.

Trotzdem können sie im Modell der Bequemlichkeit halber in die Würfel alter Größe einbeschrieben werden, wenn man nur stets dessen eingedenk bleibt, daß man damit bloß ihre relative Anordnung in bezug auf ihre Nachbarn wiedergeben will.

Ihre wahre Kantenlänge aber kann sehr wohl wie in den anderen Fällen

$$z \cdot \sqrt{2} = 1,916 \text{ \AA}$$

betragen, vermöchte sie doch nach den früheren Ausführungen theoretisch sogar anzuwachsen bis zur Höchstgrenze

$$2y \cdot \sqrt{2} = 2,527 \text{ \AA}.$$

Mit dieser Einschränkung ist der besondere Vorteil verbunden, daß man, wie sich nachher zeigen wird, außerordentlich bequem rechnen kann.

Auf diese einfache Weise erklärt sich mit einem Schlage, warum die bisherige Vorstellung für die Siliciumkugel trotz der größeren Masse zu einem kleineren Radius kommen mußte als für die Sauerstoffkugel¹⁾. Die Notwendigkeit der gekünstelten Unterscheidung von »wirklichen«, »normalen« und »scheinbaren« Radien ist damit völlig hinfällig geworden.

Sobald man aber eine Stellung der Silicium-Tetraeder Fläche gegen Fläche gekreuzt überhaupt als zulässig erachtet, ergeben sich bezüglich

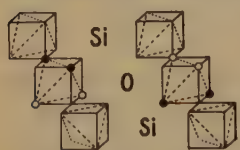


Fig. 15. α - und β -Lage des Sauerstoffatoms zwischen zwei Si-Atomen.

der Lage der in der Mitte zwischen je zwei Silicium-Tetraedern eingeschobenen Sauerstofftetraeder notwendigerweise zwei räumliche Möglichkeiten. Unter Einhaltung größtmöglicher Symmetrie sind nämlich, wie das Fig. 15 veranschaulichen soll, die beiden Fälle denkbar, daß dem einen (in der Figur beidemale oben gezeichneten) Silicium-Tetraeder entweder

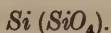
eine funktionsuntüchtige Ecke (wie links) zugewendet ist oder andererseits eine Valenzecke (wie rechts). Dem anderen Siliciumatom kehrt das Sauerstofftetraeder jedesmal eine Fläche zu und steht also in bezug auf dieses unter allen Umständen Fläche gegen Fläche gekreuzt.

Dieser rein geometrische Befund ermöglicht automatisch eine Unterscheidung zwischen α - und β -Phasen! Die Klärung der Frage, wann α -, wann β -Stellung vorliegt, ist nur von nebensächlicher Bedeutung und würde an dieser Stelle zu weit führen. Sie soll daher auf einen späteren

1) V. M. Goldschmidt, l. c. S. 36.

Zusammenhang verschoben werden, zumal erst noch andere Konsequenzen erörtert werden müssen.

Fig. 15 läßt umgekehrt auch einen deutlichen Unterschied erkennen zwischen der Einstellung der beiden Silicium-Tetraeder in bezug auf das zwischen ihnen befindliche Sauerstofftetraeder, wenn wir nunmehr die Verhältnisse beim Silicium in den Mittelpunkt unserer Betrachtung stellen. Zieht man noch das Nigglicsche Resultat heran¹⁾, daß bei der Zuordnung von Nachbaratomen höchstmögliche Symmetrie angestrebt werde, so kommt man mit absoluter Notwendigkeit zu dem Schluß, daß die Siliciumatome im Gitter des α -Cristobalits ihrer Funktion nach in zwei gänzlich verschiedene, gleichgroße Gruppen zerfallen. Den einen sind lauter Ecken der Sauerstofftetraeder zugekehrt, den anderen aber Flächen. Diesem Tatbestand verleiht man zweckmäßigerweise Ausdruck, indem man nicht mehr einfach summarisch SiO_2 formuliert, sondern besser in Gruppen zusammenfassend



Die für die Orthosilikate typische SiO_4 -Gruppe ist also bereits im α -Cristobalit präformiert vorhanden! Es bleibe zunächst dahingestellt, welche von den beiden möglichen Konstellationen die größere Wahrscheinlichkeit für den wahren Bau dieser SiO_4 -Insel besitzt. In Fig. 16 ist diejenige Anordnung, der ich aus gleich näher zu besprechenden Gründen die größte Überzeugungskraft zuzusprechen geneigt bin, im Bilde dargestellt.



Fig. 16.
 SiO_4 -Gruppe
des Cristobalits.

Im Zentrum befindet sich das Silicium-Tetraeder, das, um das nochmals hervorzuheben, hier wieder nur symbolisch aufzufassen ist und innerhalb gewisser Grenzen recht wohl auch größer sein könnte, ohne den Gesamtcharakter zu stören. Rings herum sind vier Sauerstofftetraeder symmetrisch gruppiert, und zwar in den Ecken eines größeren Tetraeders. Ich bevorzuge diese Anordnung, weil die innere Geschlossenheit des SiO_4 -Verbandes dabei einen tieferen Sinn bekommt, der zugleich auch das in vieler Beziehung ähnliche PO_4 - sowie das SO_4 - und das ClO_4 -Radikal auf derselben Basis zu erklären gestattet. Die vier Sauerstofftetraeder bilden nämlich einen »gewellten« Raumring, der in sich selber durch wechselseitige Betätigung der funktionstüchtigen Ecken nach dem Schema



1) P. Niggli, Z. Krist. 74, 395. 1930.

valenzmäßig geschlossen ist. Die Valenzrichtungen sind in der Fig. 16 strichpunktiert angelegt.

Damit findet auch die auffallende, bisher noch nicht befriedigend erklärte Tatsache, daß die Stabilität der Sauerstoffsäuren mit zunehmendem Reichtum an Sauerstoff bis zum Grenzwert vier anwächst¹⁾, eine ebenso einfache wie plausible Deutung. Bei den sauerstoffärmeren ist eben der Raumring noch nicht vollständig ausgebildet.

Nach dieser Abschweifung kehren wir zur Cristobalitstruktur zurück. Es wäre immerhin denkbar, daß aus irgendwelchen Gründen der Einwand erhoben würde, nicht Fig. 16 stelle die SiO_4 -Insel im Cristobalit dar, sondern der SiO_4 -Verband sei vielmehr dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstofftetraeder dem zentral gelegenen Siliciumtetraeder je eine Ecke zukehren, sei es eine funktionsuntüchtige, sei es eine Valenzecke. Unter diesen Umständen wären die anderen Siliciumtetraeder, denen jeweils eine Fläche zugewendet wird, gewissermaßen als außenstehend zu betrachten. An dem Prinzip der Unterscheidung von zwei verschiedenen Arten von Siliciumtetraedern aber würde dadurch gar nichts geändert werden, um so weniger, als die beiden Arten auf genau entsprechende Punktlagen verteilt sind. So könnten beispielsweise in den Figg. 1 und 3, wenn man noch dazwischen Sauerstoffteilchen eingeschaltet denkt, die Siliciumatome 2, 3, 8, 9 SiO_4 -Zentren sein, ebensogut aber auch die übrigen. Beides kommt auf dasselbe hinaus, denn im ersten Falle beträgt die im Elementarwürfel vorhandene Gesamtzahl solcher Zentren 4, im zweiten $8/8$ (in den Ecken) + $6/2$ (in den Flächenmitten): also ebenfalls 4.

Endlich könnte, obwohl die oben mitgeteilten Zahlen eigentlich überzeugen sollten, geltend gemacht werden, die Siliciumtetraeder stünden auch im Cristobalitverbände Ecke gegen Ecke gerichtet. Bei Einschaltung von Sauerstofftetraedern würde selbst unter dieser Annahme die Dualität bezüglich der einzelnen Siliciumvertreter erhalten bleiben, ebenso die Möglichkeit bzw. geradezu Notwendigkeit der Unterscheidung von α - und β -Phase.

Mit der Annahme von besonderen SiO_4 -Kernen neben sauerstofffreien Si -Atomen erhält übrigens die Theorie vom »pseudobinären« System, die C. N. Fenner¹⁾ im Anschluß an A. Smits²⁾ zur Erklärung der Abhängigkeit der Umwandlungspunkte beim α -Cristobalit von der Vorbehandlung des Präparates entwickelt hat, eine greifbare stoffliche Unterlage.

1) Fr. Ephraim, Anorganische Chemie. 4. Aufl. Dresden u. Leipzig 1929. S. 299. 2) C. N. Fenner, Z. anorg. Chem. 85, 168. 1914.

3) A. Smits, Theorie der Allotropie. Leipzig 1921.

5. Die Struktur des Tridymits.

Der Tridymit ist die nächstniedere stabile Form des Siliciumdioxys. Sein aus dem Strukturbericht¹⁾ übernommenes Gitter ist in Fig. 17 abgebildet. Offenbar besetzen die Siliciumatome hierbei gleichmäßig alle Punkte eines Wurtzitgitters (Fig. 18), und die Sauerstoffatome sind wiederum jeweils in der Mitte zwischen zwei Siliciumatomen eingeschaltet. Dadurch ist bedingt, daß wie beim Cristobalit jedes Siliciumatom tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben ist und weiterhin von vier Siliciumatomen. Das ist der Röntgenbefund. Die Kugeln liefern keinerlei Anhaltspunkt für die aus dem Cristobalit stattgefundene Umgruppierung. Die Tetraedervorstellung hingegen läßt uns einen Blick in die Gründe des Geschehens tun und deckt ganz neuartige Zusammenhänge auf.

Fig. 19 stellt das Siliciumgerüst des Tridymits dar.

Es ist die ehemalige Fig. 36 Z. Krist. 78, 359. 1931. Wegen der Einzelheiten vergleiche man die dortigen Ausführungen.

Jedes einzelne bunte Tetraeder befindet sich, genau wie das vorhin beim Cristobalit angenommen und durch Fig. 6 illustriert wurde, im Mittelpunkt eines gedanklich zu er-

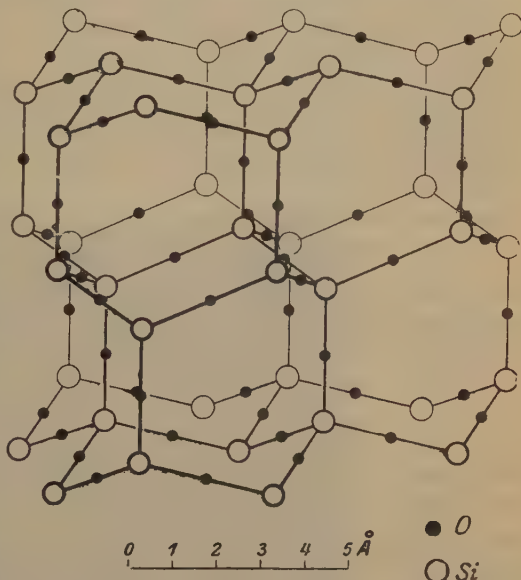


Fig. 17. Raumgitter des α -Tridymits.

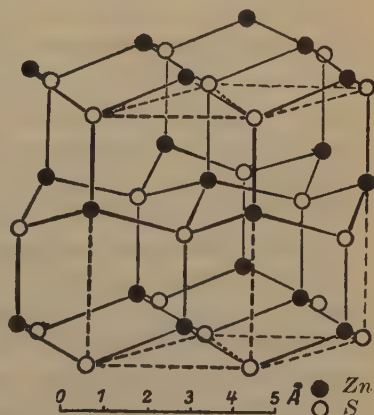


Fig. 18. Wurtzitgitter.

1) S. 171, Fig. 82.

gänzenden, größeren Tetraeders, dessen Ecken wiederum von Siliciumatomen eingenommen werden. Je zwei benachbarte Siliciumtetraeder kehren einander ganz wie beim Cristobalit ihre Flächen zu. Nur ein einziger kleiner Unterschied besteht diesem gegenüber, und doch ist er hinreichend, um den Übergang der vordem regulären Anordnung in eine hexagonale zu bewirken. Während nämlich früher die Flächen durchweg gegeneinander gekreuzt waren, ist dies hier nur noch bei dreien (in der gleichen Doppelschicht gelegenen) der Fall, während der vierte, bereits der nächsten Doppelschicht angehörige Partner das Spiegelbild zu dem willkürlich herausgegriffenen Zentralbereich vor-

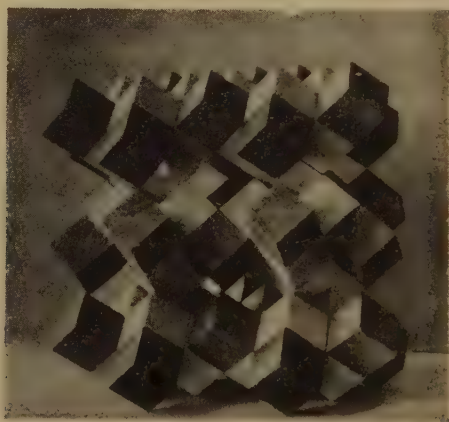


Fig. 19. Siliciumgerüst im Tridymit in Tetraederdarstellung.

stellt. Da jedes Einzeltetraeder seinerseits in bezug auf seine Nachbarn als Koordinationszentrum angesehen werden kann, ist für jedes sein Spiegelbild in der Struktur vorhanden. Wenn wir beispielsweise in Fig. 19 die Vertreter der mittleren Doppelschicht ins Auge fassen — drei Schichten sind es insgesamt — so liegt für diejenigen, bei denen eine Ecke nach oben weist, das zugehörige Spiegelbild in der untersten Doppelschicht. Die anderen haben umgekehrt ihr Korrelat in der obersten Doppelschicht. In diesem Sinne wurde früher¹⁾ die Gesamtanordnung ganz allgemein als Schichtengitter angesprochen. Gegenüber den Verhältnissen beim Cristobalit ist also bezüglich der Zuordnung innerhalb jeder Doppelschicht alles unverändert geblieben. Ledig-

1) R. Reinicke, Z. Krist. 78, 359. 1931.

lich betreffs der Koordination zwischen den einzelnen aufeinanderfolgenden Doppelschichten ist ein Wechsel eingetreten.

Entsprechendes gilt von den zwischen je zwei Siliciumtetraedern eingeschalteten Sauerstofftetraedern. Es ist also auch hier bei den in alter Weise mit gekreuzten Seitenflächen gegeneinander verankerten Siliciumpartnern zwischen einer α - und β -Möglichkeit entsprechend dem tatsächlichen Befunde zu unterscheiden. Ein dritter, mit γ zu bezeichnender Fall tritt an den beiderseitigen Spiegelflächen der Doppelschichtlagen neu hinzu, denn hier herrschen ganz offenbar etwas andere Verhältnisse als bei den wie ehemals innerhalb jeder Schicht gegeneinander gekreuzten Seitenflächen. Damit lassen sich also alle drei bekannten Modifikationen des Tridymits räumlich anschaulich erläutern.

Wir schreiten nunmehr zur numerischen Auswertung. Nachdem sich vorhin bei der Erörterung der Zahlenbeziehungen am Modell des Cristobalits herausgestellt hatte, daß es angängig ist, das Siliciumtetraeder durch einen Würfel von genau der gleichen Kantenlänge

$$y = 0,890 \text{ \AA}$$

darzustellen, welche der dem Sauerstofftetraeder umbeschriebene Würfel besitzt — wenn man nur im Auge behält, daß hierdurch lediglich die gegenseitigen Schwerpunktsabstände $Si \rightarrow O$ richtig wiedergegeben werden — können nunmehr die beiden Kanten a und c des hexagonalen Elementarkörpers beim Tridymit aus den vorher ermittelten Daten mit Hilfe der Fig. 19 berechnet werden, die übrigens in allen Einzelheiten die Raumverhältnisse in Fig. 18 richtig wiedergibt. a , in Fig. 18 durch horizontale Strichelung angedeutet, ist natürlich von Schwerpunkt zu Schwerpunkt zu messen und ergibt darum für die Siliciumtetraeder in Fig. 19 allein den Betrag

$$a_1 = 2y \cdot \sqrt{2} = 2,527 \text{ \AA}.$$

Für die beiden noch dazwischen einzuschaltenden Sauerstoffbereiche sind weitere $2y \cdot \sqrt{2}$ hinzuzufügen, so daß sich insgesamt ergibt

$$a = 4y \cdot \sqrt{2} = 5,054 \text{ \AA},$$

in gutem Einklang mit der experimentell ermittelten Größe¹⁾

$$a = 5,03 \text{ \AA}.$$

Andererseits setzt sich auch die andere (in Fig. 18 vertikal gestrichelte) Kante c aus zwei gesondert für sich zu berechnenden Anteilen zusammen,

1) Strukturber. S. 174.

einem für die vorhandenen Siliciumatome und einem zweiten für die dazu ergänzt zu denkenden Sauerstoffatome.

Hierzu bedarf es bloß des Modelles selber, sowie eines einfachen mathematischen Rüstzeuges, das nur aus einfachsten stenometrischen Beziehungen besteht. Die Kante k des einem Würfel mit der Seitenlänge a einbeschriebenen Tetraeders ist nämlich

$$k = a \cdot \sqrt{2}.$$

Die Flächenhöhe des Tetraeders beträgt

$$h = \frac{k}{2} \cdot \sqrt{3} = \frac{a}{2} \cdot \sqrt{6}.$$

Die Körperhöhe des Tetraeders berechnet sich aus einem rechtwinkligen Dreieck mit der Hypotenuse k und der bekannten Kathete $\frac{2}{3}h$ zu

$$H = \frac{2a}{3} \cdot \sqrt{3}.$$

Da die Raumdiagonale des Würfels

$$a \cdot \sqrt{3}$$

ist, ist demnach eine Fläche des ihm einbeschriebenen Tetraeders um $\frac{2}{3}$ der Würfel diagonale von der Gegenecke entfernt. Da anderseits die vier Körperhöhen des Tetraeders sich gegenseitig im Verhältnis 3:1 schneiden, so liegt der Höhenschnittpunkt um

$$\frac{3}{4} \cdot \frac{2}{3} \cdot a \cdot \sqrt{3} = \frac{a}{2} \cdot \sqrt{3}$$

von der Tetraeder- bzw. Würfecke entfernt, d. h. der Tetraederschwerpunkt ist mit dem Würfelschwerpunkt identisch.

Demnach ist

$$\begin{aligned} c &= \left(\frac{2}{3} + 1 + \frac{2}{3} + \frac{1}{3}\right) \cdot y \cdot \sqrt{3} + \left(\frac{1}{3} + 1 + \frac{1}{3} + 1\right) \cdot y \cdot \sqrt{3} \\ c &= \frac{16}{3} \cdot y \cdot \sqrt{3} \\ c &= 8,222 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung ist hier noch vollkommener, da der experimentelle Befund¹⁾

$$c = 8,22 \text{ \AA}$$

ist.

Es ist also möglich, aus den Daten für das reguläre Cristobalitgitter die Dimensionen des hexagonalen Tridymitgitters mit großer Genauigkeit zu berechnen. Die vorgetragenen Anschauungen über die Brauchbarkeit tetraedrischer Raumbeanspruchungsvorstellungen erhalten durch diesen quantitativen Erfolg eine wesentliche Stütze.

1) Strukturber. S. 474.

Cristobalit- und Tridymitgitter stehen demnach in allerengster Beziehung. Der Übergang von α -Cristobalit in α -Tridymit wäre sehr einfach so zu deuten, daß 25% aller überhaupt vorhandenen Siliciumatome infolge Drehung eine neue Raumlage einnehmen.

Die Ostwaldsche Stufenregel¹⁾, wonach die Entspannung eines Systems stufenweise erfolgt, erfährt somit eine überraschend einfache räumliche Deutung, zunächst wenigstens für den Übergang α -Cristobalit \rightarrow α -Tridymit. Die von J. Königsberger²⁾ formulierte Regel aber, nach der bei sich umwandelnden Kristallarten bei naher Übereinstimmung der Strukturen der Übergang besonders glatt verläuft, wird geradezu zur Selbstverständlichkeit, nachdem der dabei stattfindende Mechanismus (eine bloße Drehung eines Teiles der Atomzahl aus einer alten in eine neue Gleichgewichtslage) klar erkannt ist.

6. Die Struktur des Quarzes.

Es liegt nahe, die soeben gemachten Erfahrungen durch Analogieschluß auf das System Tridymit-Quarz zu übertragen, steht doch nach den Untersuchungen von R. E. Gibbs³⁾ die Struktur des α -Tridymits vermittelnd zwischen denen des α -Quarzes und des α -Cristobalits.

Man wird von vornherein vermuten, daß das im Tridymit begonnene »Eindrehen« der Siliciumtetraeder des Cristobalits in eine andere Stellung beim Quarz fortgesetzt bzw. vollendet wird — sofern dies räumlich überhaupt möglich erscheint. Denkbare wäre auch, daß sich die Sauerstoffatome insgesamt oder teilweise in eine neue Gleichgewichtslage begeben. Die Durchführung dieses prinzipiellen Gedankenganges soll jedoch vorläufig noch nicht unmittelbar angeschlossen, sondern der Schwierigkeit der bildlichen Darstellung halber bis nach der Besprechung der anderen drei Siliciumcarbid-Modifikationen hinausgeschoben werden.

7. Die Struktur der hexagonalen Carborund-Modifikationen⁴⁾.

Das Wurtzit-Analogon zum regulär kristallisierenden Silicium scheint nicht zu existieren⁵⁾. Es würde Fig. 48 entsprechen, nur mit dem Unterschied, daß die Tetraeder einander nicht ihre Flächen zukehren, sondern mit ihren Ecken zusammenstoßen.

1) W. Eitel, Physikal. Chemie der Silikate. Leipzig 1929. S. 205.

2) J. Königsberger, N. Jahrb. f. Mineral., Beil.-Bd. 32, 101. 1911.

3) R. E. Gibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) 113, 351. 1926.

4) Abschnitt 7 ist eine nachträgliche Einfügung vom 11. November 1931.

5) Die Graphitstruktur ist anders zu erklären. Siehe Annales Guébbard-Séverine 7 (1931), verspätet im Druck.

Wenn dagegen zwischen je zwei derartigen Siliciumbereichen immer ein Kohlenstofftetraeder eingeschaltet ist, so ergibt sich ein wirklich aufgefundenes Gebilde: der B5-Typ des Carborunds III¹⁾. Dieser steht also zu dem in Abschnitt 3 abgehandelten regulären Siliciumcarbid in genau der gleichen Beziehung wie der Tridymit zum Cristobalit. α - und β -Phase können aber jetzt nicht mehr modellmäßig unterschieden werden, da die Einschachtelung des Kohlenstofftetraeders im Gegensatz zum Sauerstoff nur auf eine einzige Art erfolgen kann. In der Tat fehlt jede Andeutung für das Vorhandensein von solchen Phasen beim SiC .

Die Abstandsberechnung für die Atomschwerpunkte entspricht in allen Einzelheiten der für den Tridymit in Abschnitt 5 durchgeführten, nur müssen jetzt die Kante y für den Kohlenstoffwürfel und die Kante z für den Siliciumwürfel getrennt behandelt werden, da die Siliciumtetraeder einander über Eck zugeordnet sind. Demnach ist

$$a = y \cdot \sqrt{2} + z \cdot \sqrt{2} = 3,180 \text{ \AA}$$

gegenüber der Angabe

$$a = 3,09_5 \text{ \AA}$$

im Strukturbericht. Die Abweichung beträgt 2,5%.

Andererseits ist

$$\begin{aligned} c &= \frac{8}{3} y \cdot \sqrt{3} + \frac{8}{3} z \cdot \sqrt{3} \\ &= \frac{8}{\sqrt{3}} \cdot (y + z) \\ &= 10,37 \text{ \AA}, \end{aligned}$$

wohingegen experimentell gefunden worden ist

$$c = 10,09 \text{ \AA}.$$

Der Unterschied macht 2,7% aus.

Für $\frac{c}{a}$ wird im Strukturbericht angegeben:

$$\frac{c}{a} = 3,260 \text{ \AA};$$

die theoretische Berechnung führt in recht genauer Übereinstimmung hiermit zu

$$\frac{c}{a} = 3,261 \text{ \AA}.$$

Hierbei möge nochmals darauf hingewiesen werden, daß der Autor²⁾ auch für das regulär kristallisierende Siliciumcarbid einen um fast denselben Prozentsatz niedrigeren Wert ermittelt hat³⁾.

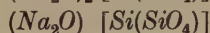
1) Strukturbericht S. 80. 2) H. Ott, l. c.

3) Vgl. S. 400 der vorliegenden Abhandlung.

8. Die Struktur der Silikate im allgemeinen.

Auch hier mögen vorerst einige grundlegende Andeutungen genügen, denn es ist nicht gut möglich, der Fülle der sich neu eröffnenden Perspektiven im immerhin beschränkten Rahmen einer Zeitschrift auch nur annähernd gerecht zu werden.

Das Vorhandensein von vorgebildeten SiO_4 -Inseln schon in den Siliciumdioxid-Strukturen knüpft von vornherein Fäden zu den Silikaten hinüber, und zwar, wie ich anzunehmen geneigt bin, nicht nur zu den Orthosilikaten, für die ja diese Gruppe typisch ist. Nachdem die Existenz von zwei funktionell verschiedenen Siliciumarten in den SiO_2 -Modifikationen zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht worden ist, liegt die Vermutung nahe, daß der Schmelzprozeß mit Soda bzw. Pottasche, als dessen Endprodukte die Metasilikate Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \dots$ entstehen, an den gewissermaßen schwächsten Gitterpunkten einsetzen wird. Das sind aber die nicht in unmittelbarer, besonders fester Bindung zu den Sauerstoffatomen stehenden Siliciumatome, die vielleicht wenigstens teilweise herausgelöst bzw. ersetzt werden. (Derartige Vorgänge hat man ja tatsächlich bei anderen Substanzen nachweisen können.) Es dürfte zu erwägen sein, ob man dementsprechend nicht besser so formuliert:



usw.

W. H. Bragg¹⁾ gründet seine Auffassung, die Struktur der Silikate sei in der Hauptsache auf Packungen von relativ großen Sauerstoffkugeln zurückzuführen, vor allem auf die allerdings bemerkenswerte Tatsache, daß in den meisten Silikaten gerade der Sauerstoff prozentuell am stärksten vertreten ist. Eine weitere wichtige Stütze glaubt er darin erblicken zu sollen, daß die gegenseitigen Abstände der Sauerstoffatome nicht nur im α -Cristobalit und α -Quarz, sondern auch in zahlreichen Silikaten nahezu konstant etwa $2,7 \text{ \AA}$ betragen.

Aus unserem Cristobalitmodell errechnet sich für die Kante des O_4 -Tetraeders in der Tat

$$2y \cdot \sqrt{2} = 2,527 \text{ \AA}.$$

Weiterhin hat man die schon bisher als möglich angesehenen SiO_4 -Tetraeder in den Silikaten nicht genau regulär, sondern etwas deformiert gefunden. Eine solche Abweichung ließe sich bei der Zugrundelegung von tetraedrischen Wirkungsbereichen dadurch erklären, daß man beim

1) W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc. London (A) 114, 450. 1927.

Sauerstoff eine exzentrische Verlagerung des Atomschwerpunktes in der Richtung auf eine Kantenmitte hin annimmt. Möglicherweise wäre gerade darin die Ursache dafür zu sehen, daß der Sauerstoff im allgemeinen bloß zweiwertig, der genau zentrierte Kohlenstoff dagegen normal vierwertig ist.

Auf diese Weise kommt eine ausgezeichnete Einheitlichkeit in die früher vielfach divergierenden Vorstellungen. Es war ja schließlich auch von vornherein zu erwarten, daß in den Silikaten das Silicium die eigentlich führende, alles andere erst bedingende Rolle spielen wird und nicht der Sauerstoff, trotz seiner numerischen Überlegenheit.

Die bisher beste Auffassung über die Struktur der Silikate¹⁾, die mit dem Begriff der Koordination operiert, steht in keiner Weise im Widerspruch zu den soeben wenigstens in den Grundzügen entwickelten neuen Anschauungen. Der vordem vorwiegend formalistische Sinn wird ganz im Gegenteil bloß räumlich ins Konkrete umgedeutet und erhält dadurch erst recht eigentlich ein festes Fundament.

9. Die Struktur des Kieselglases.

Der glasige Zustand im allgemeinen.

Von besonderem Interesse ist es, auch noch der an den α -Cristobalit nach oben hin anschließenden Phase zu gedenken. Beim Erhitzen auf 1713° geht der bis dahin feste Aggregatzustand in den flüssigen über²⁾. Die Schmelze läßt sich bei Temperaturverringerung leicht unterkühlen und ergibt alsdann Kieselglas, den einfachsten Vertreter des glasigen Zustandes überhaupt.

Eigentümlicherweise sind auch im Glase bestimmte stöchiometrische Verhältnisse gewahrt. Es müßte also eigentlich eine enge Analogie zu dem Kristallbau bestehen. Wenn trotzdem röntgenographisch nichts davon nachweisbar ist, so wäre die einfachste Erklärung hierfür die, daß die verschiedenen Atomtetraeder zwar bezüglich ihrer Massenschwerpunkte die alten Lagen unverändert innehaben, daß aber die für die Kristalle typische bestimmte Ordnung der Tetraeder verlorengegangen ist. Es würde sich also gewissermaßen nur noch um verkappte Gitter handeln. Kristallisationskeime werden als Vorläufer der beginnenden Entglasung da auftreten, wo rein zufällig eine gewisse Ordnung in dem allgemeinen Wirrwarr sich einstellt, und von da aus wird durch Rückwirkung auf die Nachbarschaft der Richtungsvorgang weiter um sich

1) J. Jakob, *Helv. chim. act.* **3**, 669. 1920.

2) J. W. Greig, *Am. J. Sci.* (5) **13**, 1. 1927.

greifen. Es ist nur natürlich, daß dabei eine ganz bestimmte, nach den Stabilitätsverhältnissen genau abgestufte Reihenfolge innegehalten wird.

Die Möglichkeit, den kristallinen und den amorphen Zustand scharf voneinander abzugrenzen, scheint mir ein besonderer Vorzug der neuen Auffassung zu sein. Die Kugelvorstellung mußte hier notwendigerweise versagen.

Auch die vielfach beobachtete Veränderlichkeit der Umwandlungspunkte beim Übergang einer enantiotropen Form in eine andere je nach der Vorgeschichte des Stoffes wird nunmehr verständlich. Die Vorbehandlung hat eben zur Folge gehabt, daß gar keine einheitliche Phase mehr bzw. noch keine wieder vorlag — daher das merkwürdige »Nachhinken« bei den Umwandlungsvorgängen.

Wenn bei einfacher konstituierten Substanzen sich noch nicht einmal die ersten Andeutungen für das Vorhandensein einer gewissen Analogie zu dem glasigen Zustand haben auffinden lassen, so ist die Ursache natürlich gerade in der komplizierten Zusammensetzung zu suchen. In aus dem Schmelzfluß erstarrendem Natrium z. B. liegen viel zu einfache und klare Verhältnisse vor.

Zusammenfassung.

1. Wie früher für den Kohlenstoff (im Diamanten), so wird auch für das Siliciumatom, dessen Vierwertigkeit entsprechend, eine tetraedrische Raumbeanspruchung eingeführt.

2. Bequem hantieren läßt sich mit solchen Tetraedern, wenn man sie durch Ziehen von Flächendiagonalen in Würfel einbeschreibt.

3. Der Elementarwürfel des krist. Siliciums wird aus derartigen Bausteinen bei Anordnung der Tetraeder über Eck zusammengesetzt.

4. Aus der experimentell ermittelten Kante dieses Elementarwürfels lassen sich die wahren Abmessungen der Modellbausteine errechnen.

5. Unter Einhaltung der gleichen Bedingungen wäre prinzipiell auch eine Zuordnung der Tetraeder in der Stellung »Fläche gegen Fläche gekreuzt« möglich.

6. Daraus ergibt sich bei Beibehaltung des alten Schwerpunktabstandes die räumliche Möglichkeit des Anwachsens der ursprünglich berechneten Kantenlänge der Aufbautetraeder auf den doppelten Betrag.

7. Eine eindeutige Entscheidung wird jedoch dadurch herbeigeführt, daß sich die genaue Kantenlänge des Elementarwürfels für die früher sog. »amorphe« Modifikation des Siliciumcarbids vorausberechnen läßt.

8. Auch für Sauerstoff, Stickstoff, Fluor und Neon werden tetraedrische Wirkungsbereiche von gleicher Größe wie für die Raumbeanspruchung des Kohlenstoffatoms wahrscheinlich gemacht.

9. Zahlenmäßig wird erforderlich, beim α -Cristobalit die Tetraederflächen der Siliciumbereiche gegeneinander gekreuzt anzunehmen.

10. Die Einfügung der Sauerstofftetraeder zwischen je zwei Siliciumtetraedern gestattet die Möglichkeit der Unterscheidung von α - und β -Phase.

11. Zwischen dem regulären Cristobalitgitter und dem hexagonalen Tridymitverbände werden enge genetische Beziehungen nachgewiesen, die die Umwandlung ursächlich zu erfassen gestatten.

12. Es gelingt, aus der Würfelkante des Cristobalits die Kanten a und c für den α -Tridymit mit großer Genauigkeit zu berechnen.

13. Auch die Dimensionen des hexagonalen Carborunds III können rein theoretisch vorausberechnet werden.

14. Im α -Cristobalit sind wahrscheinlich bereits SiO_4 -Gruppen als präformiert anzunehmen.

15. Daraus können gewisse Rückschlüsse auf die Struktur der regulär kristallisierenden Silikate gezogen werden.

16. Im Gegensatz zu der bisherigen, auf Bragg fußenden Auffassung, wonach die Struktur der Silikate in der Hauptsache auf Packungen von Sauerstoffkugeln zurückzuführen sei, wird dem Silicium die eigentliche führende Rolle zuerteilt.

17. Die neue Raumvorstellung gestattet eine neuartige, scharfe Abgrenzung des amorphen Zustandes gegen den kristallinen.

Eingegangen den 14. Oktober 1931.

Eine geometrische Ableitung kubischer Kristallstrukturen als Hilfsmittel zur Strukturbestimmung¹⁾.

Von

Richard Reinicke in München-Planegg.

(Mit 10 Textfiguren.)

1. Allgemeines.

In einer vorangegangenen Untersuchung²⁾ habe ich die bisher als kugelförmig angenommenen Atomwirkungsbereiche gegen tetraedrische ausgewechselt und damit an die Stelle der vordem ziemlich willkürlichen Zuordnung einen möglicherweise den Atomen selber innewohnenden Zwang zu ganz bestimmter Gruppierung gesetzt. In zahlreichen Zuschriften ist die Hoffnung ausgesprochen worden, ich möchte den einmal begonnenen Gedankengang konsequent weiterführen. In der Tat liegt hier ein wichtiger Prüfstein für die Richtigkeit meiner Grundfassung vor.

Zuvor sei erwähnt, daß inzwischen zu jenem Artikel eine mathematische Ergänzung erschienen ist unter dem Titel »Raumgeometrische Vorstellungen als Grundlage für Auswahlprinzipien«³⁾. Eine noch umfassendere Verallgemeinerung dieser Betrachtungen befindet sich im Druck unter der Überschrift »Über drei Möglichkeiten der räumlichen Zuordnung von Würfeln und dadurch bedingte Auswahlprinzipien«⁴⁾. Hier werden behandelt die drei Fälle der Koordination von Würfeln

1. über Eck,
2. Kante an Kante,
3. Fläche auf Fläche.

Die wichtigsten Ergebnisse zu Punkt 1 müssen im folgenden vorausgesetzt werden und seien daher kurz rekapituliert. Bezüglich der Einzelheiten wolle man die Originaldarstellung einsehen.

1) Die vorliegende Abhandlung bildete ursprünglich einen integrierenden Bestandteil der »Strukturbetrachtungen an Siliciumverbindungen«. Z. Krist. 82, 394. 1932. Ihre selbständige Herauslösung aus dem ehemaligen Zusammenhange hat sich später aus mehreren Gründen als zweckmäßig erwiesen.

2) R. Reinicke, Z. Krist. 78, 334. 1931.

3) R. Reinicke, Monatsh. Math. u. Phys. 39, 139. 1932.

4) R. Reinicke, Monatsh. Math. u. Phys. 39. 1932. Im Druck.

Waren in den beiden ersten Arbeiten die Würfel bloß Mittel zum Zweck der bequemen Veranschaulichung von Tetraederanordnungen gewesen, so ist in der letzterwähnten Abhandlung der Würfel Selbstzweck geworden. Dazu kommt, daß er gestattet, Tetraedergruppierungen darzustellen für alle drei Fälle der Stellung der Tetraeder

1. Ecke an Ecke,
2. Fläche gegen Fläche gekreuzt,
3. Ecke gegen Flächenmitte gerichtet und umgekehrt.

Um dieser Möglichkeit Ausdruck zu verleihen, sind in den hierher gehörigen Figg. 2 bis 5 denjenigen Würfeln, auf die es eigentlich bloß ankommt — die übrigen dienen lediglich dazu, jene räumlich richtig gegeneinander festzulegen —, alle Flächendiagonalen eingezeichnet, die also in Wahrheit die Kanten von sich gegenseitig durchdringendem Tetraeder und Gegentetraeder repräsentieren sollen. Die außerdem auf den Vorderflächen in Kreisen eingetragenen Zahlen beziehen sich auf die laufenden Nummern in der beigegebenen Tabelle I und sind für die genau so gefelderten Seitenflächen entsprechend ergänzt zu denken.

Jedem einzelnen Würfel lassen sich an dessen acht Ecken ebensoviele Würfel der gleichen Größe derart über Eck anfügen, daß alle Kanten in der gegenseitigen Verlängerung liegen. In Fig. 1 ist der Ausgangs-



Fig. 1. Koordinationszahl 8 als Kombination von Tetraeder + Gegentetraeder.

würfel mitsamt den acht ihm in dieser Weise als nächste Nachbarschaft zugeordneten Außenwürfeln gezeichnet. Die Zahlen sowie die angedeuteten Tetraederkanten sind im vorliegenden Zusammenhange wegzudenken¹⁾.

Fig. 2 soll zeigen, wie man das Modell am bequemsten, d. h. unter Verwendung von möglichst wenig Hilfswürfeln, zusammenklebt. Diejenigen Hilfswürfel, denen je eine dicke Diagonale eingezeichnet ist, sind bei der Herstellung des Ganzen überflüssig und werden daher fortgelassen. Durch die so ausgesparten Lücken hindurch erblickt man den im Inneren irgendwie fixierten Zentralwürfel.

Wenn die Würfelkante mit k bezeichnet wird, so beträgt die Entfernung zwischen dem Mittelpunkt des Zentralwürfels und den Schwer-

1) Die Figur war Z. Krist. 78, 347. 1931 als Fig. 22 in anderer Bedeutung verwendet worden und ist von dort herüber genommen.

punkten der acht Außenwürfel natürlich die Länge der Körperdiagonale, also $k \cdot \sqrt{3}$. Wenn man diese Größe als Radius einer Kugel auffaßt, so kann man demnach von einer Koordinationssphäre reden. Fig. 2 ist der modellmäßige Repräsentant der ersten dieser Sphären, und zwar veranschaulicht sie die Koordinationszahl 8. Der kürzeste gegenseitige Abstand der Schwerpunkte der acht Partner ist, wie man ohne weiteres einsieht, $2k$.

In derselben Weise geht man zu den sich nach außen hin anschließenden, höheren Koordinationssphären über, indem man zu jedem einzelnen der Außenglieder in Fig. 2 wiederum in den noch nicht in Anspruch genommenen je drei Ecken weitere Würfel über Eck zuordnet usw. Früher¹⁾ ist bereits ausgeführt worden, wie das Aufsuchen der Glieder der höheren Sphären ganz systematisch am besten vor sich geht. Wie nämlich die Partner der ersten Sphäre nach Fig. 2 in die Oberfläche eines aus kleinen Würfeln zusammengesetzten größeren Würfels mit der dreifachen Kantenlänge eingebaut sind, so ist das auch bei den Würfelkomplexen mit der Kante $5k$, $7k$, $9k$ der Fall. Jeder folgende umschließt den vorhergehenden ringsum — daher die treffende Bezeichnung als »Hüllwürfel«.

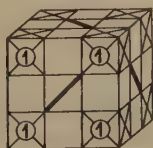


Fig. 2.

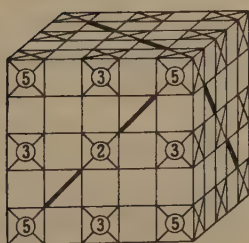


Fig. 3.

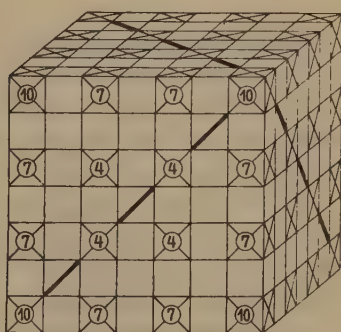


Fig. 4.

Fig. 2. Erster Hüllwürfel bei Zuordnung von Würfelchen über Eck: Koordinationszahl 8 des kubisch-raumzentrierten Gitters in erster Sphäre.

Fig. 3. Zweiter Hüllwürfel des kubisch-raumzentrierten Gitters.

Fig. 4. Dritter « « « « « .

1) Z. Krist. 78, 349. 1931.

Fig. 3 zeigt den nächsten derartigen Hüllwürfel. In ihm sind bereits Angehörige von drei weiteren Koordinationssphären eingelagert, die durch die beigegebenen Zahlen gruppenweise zusammengefaßt werden. Alle Nummern 2 besetzen die Ecken eines Oktaeders, repräsentieren also die Koordinationszahl 6. Alle 3 sind entsprechend der Koordinations-

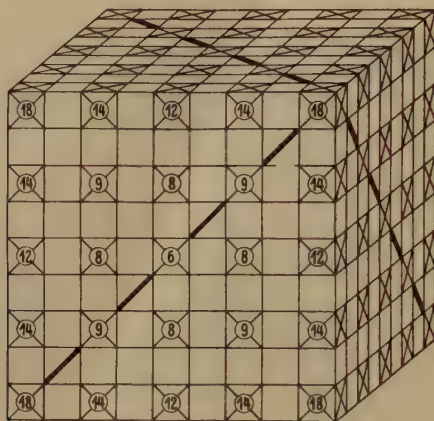


Fig. 5. Vierter Hüllwürfel des kubisch-raumzentrierten Gitters.

zahl 12 in den Kantenmitten des Hüllwürfels plaziert, alle 5 sind offensichtlich Vertreter der zum zweiten Male wiederkehrenden Koordinationszahl 8. Die Schwerpunktsabstände vom Zentrum des Ganzen lassen sich am Modell unmittelbar ablesen, ebenso die Kanten der erwähnten Polyeder:

2-Oktaeder	$2k \cdot \sqrt{2}$
3-Kubooktaeder	$2k \cdot \sqrt{2}$
5-Würfel	$4k$.

Fig. 4 gibt den dritten Hüllwürfel wieder, Fig. 5 den vierten.

Um die Übersicht zu erleichtern, färbt man die in den Abbildungen gleichartig bezifferten Felder zweckmäßigerweise bunt an. Aus den einfachen räumlichen Beziehungen sind alle Dimensionen mit Leichtigkeit zu berechnen.

Die Resultate dieser Überlegungen folgen hier in tabellarischer Zusammenstellung.

Tabelle I. Koordinationsbeziehungen beim kubisch-raumzentrierten Gitter, modellmäßig dargestellt durch Würfelanordnung über Eck.

Lfd. Nr. der Kugelschalen	Quadrat- zahl des Radius			Lfd. Nr. der Hüllwürfel			Koordinations- zahl			Koordinationsfigur
1	3			1			8			Würfel 1
2		4			2 ₁		6			Oktaeder 1
3			8		2 ₂			12		Kubooktaeder 1
4	11				3 ₁				24
5		12			2 ₃		8			Würfel 2
6			16			4 ₁	6			Oktaeder 2
7	19				3 ₂			12		(Würf. + Oktaeder)
8		20				4 ₂			24	(Oktaeder + Würf.)
9			24			4 ₃			24
10	27				3 ₃	5 ₁	8	+	24	Würfel 3 + (. . .)
11		28								
12			32			4 ₄		12		Kubooktaeder 2
13	35					5 ₂			48
14		36				4 ₅	6*	+	24*	Oktaeder 3 + (Würfel + Oktaeder)
15			40				6 ₂		24	(Oktaeder + Würf.)
16	43					5 ₃			24
17		44					6 ₃		24
18			48			4 ₆	8			Würfel 4

Die erste Vertikalkolonne enthält die Nummern der einander konzentrisch umschließenden Kugeln in von innen nach außen fortschreitender Reihenfolge. Die gleichen Zahlen sind in den Figg. 2 bis 5 vermerkt. Die nächste Rubrik umfaßt die Quadratzahlen der mit Hilfe der Würfelkante k ausgedrückten Kugelradien. Um daraus die wahren Längen r_1, r_2, r_3, \dots zu bekommen, sind die mitgeteilten Zahlen also noch mit k^2 zu multiplizieren. Offenbar bilden die Zahlen 3, 4, 8; 11, 12, 16; ... drei ineinander geschachtelte arithmetische Reihen mit der konstanten Differenz 8, die ihrerseits aus geometrischen Gründen als Quadratzahl von $2 \cdot \sqrt{2}$ eine Rolle spielt. Die nächste Überschrift am Kopf der Tabelle bedarf kaum eines Kommentars. Die Indizes numerieren einfach die verschiedenen, auf der gleichen Hüllwürfeloberfläche gelegenen Felder. Der fünfte und sechste Hüllwürfel, von denen erst je drei Plätze in Anspruch genommen werden, sind aus Platzmangel nicht mehr im Bilde beigegeben und ohnehin leicht ergänzt zu denken.

In der Kolonne »Koordinationszahl« kommen 6, 8, 12, 24 und 48 in übersichtlicher Zusammenstellung vor. Es sind das die Koordinationszahlen des kubisch-raumzentrierten Gitters. Die mit einem Sternchen versehenen Zahlen der 14. Spähre müssen miteinander vertauscht werden, wenn sie der Reihenfolge der davor stehenden Hüllwürfel entsprechen sollen. Merkwürdigerweise existiert zu dem an 11. Stelle aufgeführten Radius $r \cdot \sqrt{28}$, offenbar aus rein geometrischen Gründen, kein Analogon auf der Oberfläche eines der gesetzmäßig aufeinander folgenden Hüllwürfel. Dagegen verteilen sich die Oberflächenpunkte der Nummern 10 und 14 auf je zwei Würfeloberflächen und führen auf diese Weise zu den Koordinationszahlen 32 bzw. 30.

Noch höher hinauf finden sich gleichwertige Punkte derselben Kugel sogar auf drei verschiedenen Würfeloberflächen zugleich. Die dadurch bedingten Zahlenkombinationen ergeben, wenn man auch noch die Zuordnung von Würfeln Kante an Kante sowie Fläche auf Fläche heranzieht, neben den vorhin angeführten Koordinationszahlen die weiteren: 36, 54, 56, 60, 72, 80, 84, 96, 108, 120. Wegen Einzelheiten muß auf die oben zitierte größere mathematische Abhandlung verwiesen werden.

Allen diesen Koordinationszahlen entsprechen räumlich eindeutig definierte Polyeder mit umbeschriebener Kugel. Wo es sprachlich möglich war, sind die einfachsten Formen in der Tabelle kurz benannt. Wo zwei durch ein Pluszeichen getrennte und in Klammern eingeschlossene Bezeichnungen stehen, liegen Kombinationen zwischen den Einzelformen vor. Wenn in der Rubrik »Koordinationsfigur« sich bloß Punkte finden, handelt es sich immer um Kombinationen zwischen Würfel, Oktaeder und Rhombendodekaeder. Die Kantenlängen sämtlicher Körper lassen sich an den Figuren unmittelbar ablesen, wenn man im Auge behält, daß alle Würfelchen lediglich Mittel sind zu dem Zweck, ihre Mittelpunkte in bestimmter Weise gegeneinander festzulegen.

Daher beträgt z. B. die Kantenlänge des in Fig. 2 dargestellten ersten Koordinationswürfels $2k$, die des in Fig. 5 durch die Nummer 18 gekennzeichneten vierten (in Tab. I an letzter Stelle registrierten) $8k$ und nicht etwa $9k$.

Ich mache diese speziellen Angaben, weil ich bereits Mißverständnissen begegnet bin. Überhaupt möchte ich dringendst empfehlen, sich ja nicht mit Betrachtungen an den beigegebenen Figuren zu begnügen, sondern sich an den Modellen zu orientieren. Wer sie sich nicht selber anfertigen kann oder will, mag sie von mir fix und fertig beziehen.

Die Kugelradien können natürlich zusammen mit den unmittelbar abzulesenden Winkelfunktionen als Polarkoordinaten für die analytische Behandlung Verwendung finden.

Die Figg. 2 bis 5 veranschaulichen zunächst koordinierte Würfelchen. In Wahrheit aber dürfte, wie früher ausgeführt wurde, eine Zuordnung

von Tetraedern vorliegen. Dementsprechend sind unter Umständen nicht alle nach den Figuren zur Verfügung stehenden Positionen voll in Anspruch genommen, sondern mit tetraedrischer Einschränkung — soweit eine solche überhaupt möglich erscheint. Dem wird anschaulich Rechnung getragen durch die in den Figg. 2 bis 5 in auffälliger Weise mit eingezeichneten Kanten der den großen Würfeln einbeschriebenen Tetraeder. Wenn trotzdem unter den Koordinationsfiguren auch der Vollwürfel auftritt, so ist er, wie bereits an anderer Stelle hervorgehoben wurde, eigentlich als Kombination von zwei sich gegenseitig durchdringenden Tetraedern aufzufassen¹⁾.

Hiermit ist ein weiterer wichtiger Fingerzeig gegeben. Ist ein Symmetriezentrum (bzw. ein im Zentrum sitzendes Tetraeder) vorhanden, so führen die Tetraederzuordnungen Ecke an Ecke und Fläche gegen Fläche gekreuzt in der Regel zur tetraedrischen Einschränkung des Gesamtaufbaues. Die Gruppierung Ecke gegen Fläche bzw. Fläche gegen Ecke hat dagegen meist die Vollbesetzung des Würfels zur Folge. Fehlt anderseits das Symmetriezentrum, so tritt im allgemeinen der letzterwähnte Fall nicht ein. In den folgenden Ausführungen erfolgt eine schärfere Herausarbeitung dieser verschiedenen Bedingungen.

Die in den Figg. 2 bis 5 dargestellten Modelle sind also in Wahrheit umeinander geschachtelt zu denken. Wenn wir genügend weit nach außen gehen, d. h. auch noch etwa den 5. bis 8. Hüllwürfel mit heranziehen, so schließen die durch die Gesamtheit der Schwerpunkte der eigentlichen Aufbauwürfelchen festgelegten Punktlagen alle bei den regulären Kristallgittern überhaupt verwirklichten räumlichen Möglichkeiten in sich ein. Bei der Mehrzahl der regulären Strukturen ist allerdings vier der größte Nenner der auf die Würfelkante als Einheit bezogenen Punktkoordinaten. Da es uns im vorliegenden Zusammenhange nur darauf ankommt, das neue Prinzip zu erläutern, wählen wir dementsprechend zwecks Vereinfachung unserer Betrachtungsweise als Oberflächenbild des nunmehr zugrunde zu legenden allgemeinen Elementarwürfels vorteilhafterweise gleich von vornherein Fig. 5.

Die nachfolgende Tab. II ist bezüglich ihrer beiden ersten Vertikalkolonnen ein übersichtlicher Auszug aus Tab. I.

1) R. Reinicke, Z. Krist. 78, 347. 1931. Die damalige Fig. 22 ist unsere jetzige Fig. 1. Man erkennt deutlich, daß jedes der Außentetraeder 1, 3, 5, 7 eine seiner Ecken einer zentralen Fläche zuwendet, und umgekehrt sind die Ecken des Zentraltetraeders auf Flächenmitten der vier anderen Außenpartner 2, 4, 6, 8 gerichtet.

Tabelle II. Anteile der Gitterpunkte am Aufbau des Elementarwürfels mit dem Oberflächenbild Fig. 5.

Lfd. Nr.	Koordinationszahl	Zähligkeit bei voller Besetzung	Tetraedrisch eingeschränkte Zähligkeit
0	0	1	—
1	8	8	4
2	6	6	—
3	12	12	—
4	24	24	12
5	8	8	4
6	6	3	—
7	24	24	12
8	24	12	—
9	24	12	6
10	8	8	4
11	—	—	—
12	12	3	—
13	—	—	—
14	24	6	3
15	—	—	—
16	—	—	—
17	—	—	—
18	8	1	$\frac{1}{4}$

Als Positionsnummer 0 ist jetzt, dem besonderen Zweck entsprechend, das Koordinationszentrum selber eingetragen. Die Zähligkeiten umfassen die Beiträge zum Gitteraufbau; sie werden aus den Figg. 2 bis 5 direkt entnommen. Da sämtliche Gitterpunkte der Figg. 2 bis 4 im Inneren des betrachteten Elementarwürfels gelegen sind, tragen sie in voller Anzahl zum Aufbau bei. Demgemäß stimmen bis Positionsnummer 5 einschließlich alle Zähligkeiten mit den davor stehenden Koordinationszahlen vollkommen überein, ebenso auch die Ziffern bei den Nummern 7 und 10. Dagegen ist bei Nr. 6, 8 und 9 die Zähligkeit halb so groß wie die Koordinationszahl, weil diese Flächenpunkte zugleich zwei Elementarwürfeln angehören. Die kantenständigen Punkte 12 und 14 kommen nur zu je einem Viertel in Anrechnung, weil in jeder Kante vier Elementarwürfel aneinander grenzen. Endlich ist bei Nr. 18 die Koordinationszahl durch 8 zu dividieren, um die Zähligkeit zu bekommen, weil in jeder Ecke acht Elementarwürfel zusammenstoßen.

Die vorhin als möglich erwähnte, häufig tatsächlich verwirklichte tetraedrische Einschränkung bei der Besetzung zwingt dazu, für diesen Fall die hierfür in Betracht kommenden Vollzähligkeiten zu halbieren. Die letzte Vertikalreihe der Tab. II enthält diese reduzierten Zähligkeiten.

2. Anwendung auf Strukturen mit höchstens zwei verschiedenen Atomsorten.

Wenn man von vornherein eine möglichst hochsymmetrische Verteilung der im Raumgitter unterzubringenden Atome bzw. Ionen voraussetzt, so kann man an Hand der Tab. II über die überhaupt vorhandenen Raumpunkte nach Maßgabe ihrer Zähligkeit durch rein theoretische Voraussage verfügen.

Für die Unterbringung eines einzigen Moleküls AB existiert angesichts der beiden in Tab. II vorkommenden Zähligkeiten 1 nur eine Möglichkeit: A in 0, B in 18. Das ergibt aber den Chlorcäsiumtyp.

2 Moleküle AB im Elementarwürfel unterzubringen ist gar nicht möglich, denn die Zahl 2 kann zwar einmal durch Addition der beiden Zähligkeiten 1 (Nr. 0 und 18) verwirklicht werden, nicht aber ein zweites Mal. Tatsächlich kennt man keine reguläre Struktur dieser Art.

Die für 3 Moleküle AB im Elementarwürfel zweimal erforderliche Zähligkeit 3 findet sich gerade so oft vor, und doch ist anscheinend keine reguläre Struktur mit Teilchen A und B in den Gitterpunkten 6 und 12 existenzfähig. Wohl aber bestehen bei dieser Konstellation außerordentlich enge Beziehungen zu hexagonalen Strukturen, auf die vorläufig nur kurz hingewiesen sei, da zu ihrer Berücksichtigung weiteres Rüstzeug erforderlich ist.

4 Moleküle AB pro Elementarwürfel benötigen für A und B je 4 Positionen, und in der Tat läßt sich die Zahl 4 zweimal durch Addition der je doppelt vorhandenen Zähligkeiten 1 und 3 erzielen. Der so gewonnene Typus mit A in Pos. 0 + 12 und mit B in 6 + 18 ist der Chlornatriumtypus.

Bei bloß tetraedrischer Besetzung ist es aber auch möglich, daß die eben erwähnte Gruppierung 6 + 18 ihr Korrelat durch die Hälfte der Punkte 8 finden kann, theoretisch sogar dreimal. Der Fall A in $\frac{5}{2}$, B wie vorhin in 6 + 18 ist gar nichts anderes als der Zinkblendetyp.

Die Zahl 5 für 5 Moleküle AB im Elementarwürfel läßt sich tabellenmäßig in keiner Weise zweimal verifizieren, höchstens einmal als 3 + 1 + 1. Wirklich gibt es keinen Strukturtyp dieser Art.

Für 6 Moleküle ist gleichfalls keine reguläre Struktur bekannt. Theoretisch bestünde die Möglichkeit

6 A in Pos. 2,

6 B in Pos. 6 + 12.

Wieder spielt hier eine ähnliche hexagonale Anordnung herein.

Für die Zahl 7 gilt das nämliche, denn es ist denkbar

$$7 A \text{ in Pos. } 2 + 18,$$

$$7 B \text{ in Pos. } 0 + 6 + 12.$$

Noch höher hinauf zu gehen, lohnt vorerst nicht, denn die Natur scheint, wie so häufig, auch hier immer vorwiegend die einfachsten Zahlenverhältnisse verwirklicht zu haben.

Die Ergebnisse dieser Betrachtungen sind in Tab. III nochmals übersichtlich zusammengestellt. Die Tabelle umfaßt die sämtlichen überhaupt bekannten regulären *B*-Strukturen. Einteilungsgesichtspunkt ist die Anzahl der im Elementarwürfel vorhandenen Moleküle.

Tabelle III.
Die regulären *B*-Strukturen.

Mol.- Zahl pro E.-W.	Unterbringen- des Zähligkeits- verhältnis <i>A</i> : <i>B</i>	Atomorte lt. Tab. II		Strukturtyp		Struktur- ber. Seite
		<i>A</i>	<i>B</i>	Symbol	Haupt- vertreter	
1	1 : 1	0	18	<i>B</i> 2	Chlorcäsium	74
2	2 : 2	—	—	—	—	—
3	3 : 3	12	6	—	—	—
4	4 : 4	0 + 12	6 + 18	<i>B</i> 1	Chlornatrium	72
4	4 : 4	$\frac{5}{2}$	6 + 18	<i>B</i> 3	Zinkblende	76
5	5 : 5	—	—	—	—	—
6	6 : 6	2	6 + 12	—	—	—
7	7 : 7	2 + 18	0 + 6 + 12	—	—	—

Wie bereits angedeutet, lassen die zwar theoretisch zu erwartenden, indessen praktisch nicht verwirklichten Fälle erkennen, daß die statistische Verteilung der Atomschwerpunkte auf die möglichen Punktlagen nicht der **allein** maßgebliche Gesichtspunkt sein kann. Gerade sie bieten wertvolle Fingerzeige betreffs etwa vorhandener Ursachen für das Umschlagen in nicht mehr reguläre Strukturen. Ebenso verspricht auch der von der Temperatur abhängige Dimorphismus der Ammoniumhalide¹⁾ wichtige Aufschlüsse hierüber. Über diese Fragen soll später gesondert berichtet werden.

In Tab. IV sind die drei entsprechenden regulären *A*-Typen nach demselben Einteilungsgesichtspunkt vereinigt.

1) Strukturber. S. 107.

Tabelle IV.
Die regulären A-Strukturen.

Atom- zahl pro E.-W.	Unterbbringendes Zähligkeitsverhält- nis A:A	Atomorte lt. Tab. II	Strukturtyp		Struktur- ber. Seite
			Symbol	Hauptvertreter	
2	1 : 1	0 + 18	A 2	Wolfram	15
4	2 : 2	6 + 18	A 1	Kupfer	13
8	4 : 4	6 + 18 + $\frac{5}{2}$	A 4	Diamant	19

Die hexagonale dichteste Packung des Magnesiumtyps steht wiederum in engster Beziehung zu diesen Betrachtungen, wie an anderer Stelle näher auszuführen sein wird.

Von nun an ist die Anordnung der Belegbeispiele in der übersichtlicheren Reihenfolge der Strukturtypen im Anschluß an den Strukturbericht von Ewald und Hermann getroffen. Die Umdeutungsergebnisse sind jeweils in Gruppen tabellarisch zusammengefaßt.

Tabelle V.
Die regulären C-Strukturen.

Typ	Hauptvertreter	Formel	Atom- lagen	Zählig- keiten	Mol.-Zahl pro E.-W.	Struktur- ber. Seite
			nach Tab. II			
C 1	Fluorit	CaF ₂	Ca: 18 6 F: 5	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 4 \\ 8 \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 4$	148
C 2	Pyrit	FeS ₂	Fe: 18 6 S ₂ : 0 12	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 3 \\ 1 \\ 3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} 4$	150
C 3	Cuprit	Cu ₂ O	O: 0 18 Cu: $\frac{5}{2}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \\ 4 \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 2$	153
C 9	α-Cristobalit	SiO ₂	Si: 18 6 $\frac{5}{2}$ O: $\frac{10}{2}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 3 \\ 4 \\ 12 \\ 4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 8$	169
C 11	Calciumcarbid	CaC ₂	Ca: 18 6 C ₂ : 0 12	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 3 \\ 1 \\ 3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 4 \\ 4 \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 4$	174

Beim Pyrit und Calciumcarbid sind die Radikale S_2 bzw. C_2 als ein Ganzes behandelt derart, daß die angegebenen Punktlagen sich auf die betreffenden Molekülschwerpunkte beziehen. Der α - (im Strukturbericht β -) Cristobalit ist an anderer Stelle¹⁾ ausführlich besprochen.

Besonders instruktiv sind die in der nachstehenden Tab. VI behandelten Typen im Zusammenhang mit der Tetraedervorstellung.

Tabelle VI.

Einige reguläre *D*-Strukturen sowie ein *O*-Typ.

Typ	Haupt- vertreter	Formel	Atomlagen nach Tab. II	Zähl- igkeiten	Mol.-Zahl pro E.-W.	Struktur- ber. Seite
D 1	Ammoniak	NH_3	NH_3 : 18 6	$\left. \begin{matrix} 1 \\ 3 \end{matrix} \right\} 4$	$\left. \right\} 4$	230
D 61	Senarmontit	Sb_2O_3	Sb_2O_3 : 18 6 $\frac{5}{2}$	$\left. \begin{matrix} 1 \\ 3 \\ 4 \end{matrix} \right\} 8$	$\left. \right\} 16$	245
O 81	Hexamethylen- tetramin	$(CH_2)_6N_4$	$(CH_2)_6N_4$: 0 18	$\left. \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\} 2$	$\left. \right\} 2$	624

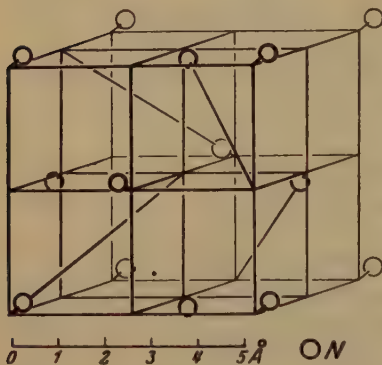


Fig. 6. Ammoniakstruktur.

Die die Ammoniakstruktur veranschaulichende Fig. 6 ist aus dem Strukturbericht²⁾ übernommen. Die eigenartige Lage der Atomschwerpunkte bekommt sogleich einen Sinn, wenn man annimmt, daß der Massenschwerpunkt jedes Stickstofftetraeders gegenüber dessen geometrischem Mittelpunkt in der Richtung einer dreizähligen Achse verlagert ist, und zwar auf die nicht funktionstüchtige Ecke hin³⁾. Unter der Voraussetzung einer ebensolchen

exzentrischen Schwerpunktsverschiebung beim Sauerstofftetraeder, hier aber in Richtung einer zweizähligen Achse auf die Mitte der Verbindungslinie der beiden funktionsuntüchtigen Ecken des Sauerstofftetraeders hin, habe ich seinerzeit den wenig später aus dem Absorptions-

1) R. Reinicke, Z. Krist. 82, 402ff. 1932.

2) Dort S. 230 als Fig. 98.

3) Man vergleiche hierzu Fig. 14 Z. Krist. 82, 404. 1932.

spektrum des Wasserdampfes tatsächlich aufgefundenen¹⁾, bis dahin für ganz unmöglich gehaltenen Wasserwinkel zu 97° bzw. 96° richtig vorausberechnen können²⁾, und auch die Dimensionen der nach den beiden Verfahren gänzlich unabhängig voneinander erhaltenen Ammoniakpyramiden³⁾ stimmen wenigstens bezüglich des Winkels an der Spitze sehr nahe überein.

Fig. 7 ist gleichfalls dem Strukturbericht⁴⁾ entlehnt. Die Schwerpunkte der Sb_4O_6 -Verbände sind genau ebenso wie im Elementarwürfel des Diamanten angeordnet. Im Interesse größerer Übersichtlichkeit sind in Fig. 7 nur eingezeichnet:

1. die in der Würfecke links vorn unten befindliche Gruppe,
- 2.—4. die drei die Mitten der hier zusammenstoßenden Würfel-
flächen einnehmenden Sb_4O_6 ,
5. das zwischen diesen vier gelagerte, nur leise angedeutete Molekül.

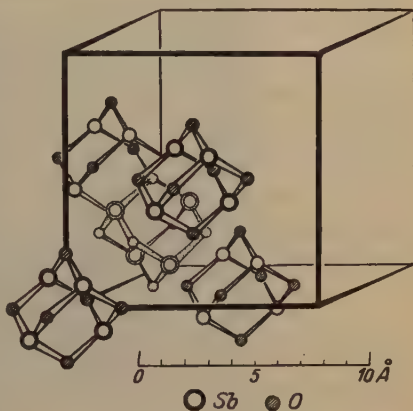


Fig. 7. Senarmontitstruktur.

Jeder Sb_4O_6 -Verband ist nach dem Schnittebenenschema der Fig. 8 gebaut, das früher⁵⁾ in ganz anderer Bedeutung aufgetreten war, nämlich zur Veranschaulichung des dort beschriebenen »Zentralbaues«. Jeder der vier Bausteine 2, 3, 8, 9 ist von drei gleichwertigen Nachbarn umgeben und repräsentiert im vorliegenden Zusammenhange einen Antimonatombereich. Die übrigen sechs Partner haben nur je zwei unmittelbare Nachbarn und stellen jetzt die Wirkungsbereiche von Sauerstoffatomen vor. Es ist bereits an anderer Stelle⁶⁾ hervorgehoben worden, daß Fig. 8 im ganzen

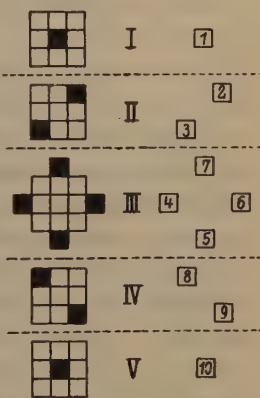


Fig. 8. Querschnittsbild des Moleküls Sb_4O_6 .

1) R. Mecke, Physikal. Z. **30**, 907. 1929.

2) R. Reinicke, Z. Elektrochem. **35**, 881. 1929; Z. anorg. Chem. **187**, 49. 1930.

3) R. Reinicke, Z. Elektrochem. **35**, 897. 1929. R. Mecke, Physikal. Z. **30**, 907. 1929. 4) S. 245, Fig. 117. 5) Z. Krist. **78**, 337. 1931. Fig. 7.

6) Z. Krist. **78**, 355. 1931.

vier räumliche Möglichkeiten in sich schließt. Ohne daß jetzt die Gründe diskutiert werden, ist Fig. 9 als dasjenige Bild für die Gruppe Sb_4O_6 in Fig. 7 entsprechender Ansicht beigegeben worden, das die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, zugleich auch, um

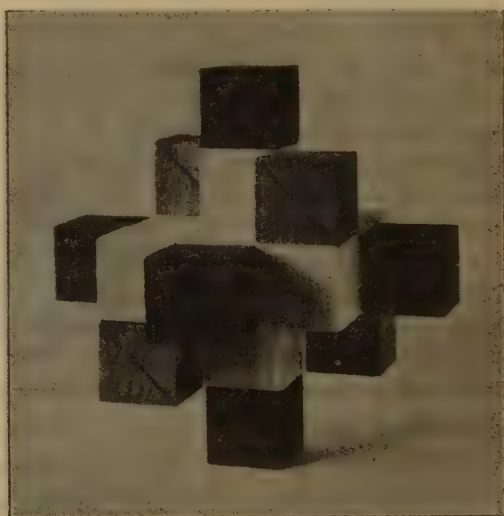


Fig. 9. Fertiges Modell des Sb_4O_6 .

zu demonstrieren, wie die früher wiederholt erörterten »Zentralbaue« mitsamt den zu ihrem Zusammensetzen erforderlichen Hilfswürfelchen in Wahrheit aussehen. Die funktionsuntüchtigen Ecken der selber oktaedrisch postierten Sauerstoffbereiche schließen also das Molekül Sb_4O_6 gewissermaßen nach außen hin ab, und anderseits sind ihre funktionsstüchtigen Ecken zu je dreien auf Flächenmitten der Antimonbereiche gerichtet.



Fig. 10. Hexamethylen-
tetramin-Molekül.

Im Prinzip nach demselben Schema Fig. 8 ist das Hexamethylen-tetramin-Molekül $(CH_2)_6N_4$ gebaut, und das ist der Grund, weswegen es in der Tab. VI mit aufgenommen worden ist, obwohl es einem ganz anderen Typ zugehört. Im Gegensatz zum Senarmontit besetzen hier die Moleküle ein kubisch-raumzentriertes Gitter, und dementsprechend ist von den vier überhaupt möglichen Konstellationen in der $O81$ -Struktur ein anderer Fall

verwirklicht, den Fig. 10 im Bilde zeigt. Die schwarzen Vollkreise bezeichnen die funktionsuntüchtigen Ecken der vier Stickstoffbereiche, und die durch Leerkreise markierten Eckenpaare bei den sechs Raumbeanspruchungen der Kohlenstoffatome dürften wohl die Orte der Wasserstoffatome vorstellen. Wegen der näheren Begründung dieser Anschauungen sowie der Klärung des Begriffes der Haupt- und Nebenvalenz muß auf die an anderer Stelle erfolgte Publikation verwiesen werden¹⁾.

Sicherlich spricht es sehr stark zugunsten des in Fig. 10 abgebildeten Modelles, daß dessen röntgenometrisch ermittelte Dimensionen aus dem Elementarwürfel des Diamanten mit großer Genauigkeit berechnet werden konnten²⁾, und es ist nicht überflüssig, nochmals daran zu erinnern, daß das allgemeine Querschnittsbild der Fig. 8 ja ursprünglich gar nichts anderes repräsentiert als einen wesentlichen Bestandteil des Diamant-Elementarwürfels, nämlich dessen sog. »Zentralbau«.

3. Anwendung auf einige kompliziertere Strukturen.

Die folgenden Beispiele sind in der Hauptsache mit Rücksicht auf meine früheren Veröffentlichungen und die in dem gegenwärtigen Zusammenhang erforderliche Umdeutung ausgewählt.

Der Perowskit-Typ ist bereits an anderer Stelle³⁾ besprochen worden. Von ihm ausgehend dürfte es möglich sein, sämtliche O_3 -Typen, wie Carbonate, Nitrate, Chlorate usw., unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu erfassen. Ebenso sind die drei übrigen Fälle der Tab. VII schon in ein rein äußerlich zwar etwas abweichendes, im Grunde aber auf dem gleichen Prinzip beruhendes Darstellungsschema eingegliedert worden⁴⁾. Das gegenwärtige ist bloß die Verallgemeinerung jenes speziellen insofern, als damals allein die Zuordnung von Tetraedern über Eck behandelt wurde, jetzt aber die von Würfeln.

Überhaupt lassen sich viele von den im vorliegenden Aufsatz erörterten Strukturtypen nicht bloß auf die hier angegebene Weise herleiten, sondern bereits aus kleineren Raumeinheiten. So ist z. B. der Wolfram- bzw. Chlorcäsiumtyp schon in Fig. 2 allein enthalten. Ebenso läßt sich der Cuprittyp auf die Figg. 2 und 3 basieren, wenn man nämlich die Sauerstoffatome in den Punkten 5, die Kupferatome in der tetraedrisch eingeschränkten Hälfte der Punkte 1 postiert. Ähn-

1) R. Reinicke, Annales Guébbard-Séverine 6, 140. 1930 (verspätet!).

2) R. Reinicke, Z. Elektrochem. 35, 905. 1929.

3) R. Reinicke, Z. Krist. 78, 353. 1931.

4) R. Reinicke, Fortschr. d. Min. 16, 90. 1931.

liches gilt vom Fluorit usw. In allen diesen Fällen gilt selbstverständlich die auf spezielle Verhältnisse zugeschnittene Tab. II nicht mehr unverändert, sondern ist bezüglich der Zähligkeiten sinngemäß zu revidieren. Tab. I hat dagegen ganz allgemeine Bedeutung.

Tabelle VII.
Einige Strukturen mit mehr als 2 Atomsorten.

Typ	Hauptvertreter	Formel	Atom- lagen nach Tab. II	Zählig- keiten	Mol.- Zahl pro E.-W.	Struktur- ber. Seite
G 5	Perowskit	$CaTiO_3$	Ca: 0 Ti: 18 O: 12	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 1 \\ 3 \end{array} \right\} 5$	$\left. \right\} 1$	300
H 61	Kaliumhexachloro- platinat	K_2PtCl_6	K: 5 Pt: 18 6 Cl: 14 8 2	$\left. \begin{array}{l} 8 \\ 1 \\ 3 \\ 6 \\ 12 \\ 6 \end{array} \right\} 24$	$\left. \right\} 4$	429
H 71	Ammoniumhexa- fluoroaluminat	$(NH_4)_3AlF_6$	NH_4 : 5 12 0 Al: 18 6 F: 14 8 2	$\left. \begin{array}{l} 8 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 3 \\ 6 \\ 12 \\ 6 \end{array} \right\} 24$	$\left. \right\} 4$	437
L 21	Heuslersche Legierung	Cu_3AlMn	Cu: 5 Al: 18 6 Mn: 0 12	$\left. \begin{array}{l} 8 \\ 1 \\ 3 \\ 1 \\ 3 \end{array} \right\} 4$	$\left. \right\} 4$	488

4. Ausblick.

Durch solche Vereinfachungen wird natürlich das Prinzip nicht durchbrochen. Um die Brauchbarkeit des neuen Verfahrens aufzuzeigen und doch eine leichte Übersichtlichkeit zu wahren, war eben von vornherein einerseits Vorsorge getroffen worden dahingehend, daß die Betrachtung möglichst viele Fälle in sich schließen sollte, andererseits aber war damit auch eine bewußte Einschränkung verbunden auf diejenigen Punktlagen, deren Koordinaten höchstens nach Vierteln der Kante des ganzen Elementarwürfels gemessen sind. So erklärt es sich, daß in unseren

tabellarischen Übersichten beispielsweise der Zinntetrajodid-Typ¹⁾ nicht etwa deshalb fehlt, weil er eine Ausnahme von der erkannten allgemeinen Gesetzmäßigkeit bildet, sondern weil er bei der selbstgewählten Beschränkung nicht mehr mit erfaßt werden konnte. Es kam mir eben in erster Linie darauf an, die prinzipiellen Gesichtspunkte möglichst einfach und übersichtlich zu entwickeln.

Der damit verbundene Nachteil, daß gerade diejenigen Strukturen aus dem Rahmen herausfallen, bei denen noch nicht alles restlos geklärt ist, muß wohl oder übel mit in den Kauf genommen werden. Gerade hier dürfte allerdings die neue Betrachtungsweise erst recht am Platze sein. Um diese Fälle in den allgemeinen Zusammenhang einzuordnen, ist es erforderlich, auch noch die sich nach außen hin anschließenden Hüllwürfel bis zum achten hinauf einzubeziehen. Die sämtlichen zahlenmäßigen Grundlagen dafür sind bereits an anderer Stelle²⁾ publiziert worden. Grundsätzlich Neues kommt nicht mehr hinzu. Der achte (nunmehr äußerste) Hüllwürfel schließt übrigens in seinen Ecken mit den 8 Vertretern der 72. Koordinationssphäre ab und besitzt natürlich die doppelte Kantenlänge wie der in Fig. 5 dargestellte vierte Hüllwürfel, genau so, wie dieser letztere seinerseits die doppelte Kantenlänge wie der zweite (Fig. 3) hat.

An Hand von in der angegebenen Weise erweiterten Tab. I und II dürfte es möglich sein, sämtliche regulären Strukturen, auch die kompliziertesten, unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen, und da dieser anscheinend ganz allgemeine Gültigkeit besitzt, steht zu erwarten, daß es auf diesem Wege gelingen wird, auch den bisher noch nicht geklärten regulären Aufbauten beizukommen. Wenn also irgendein dem regulären System angehörender Kristall vorliegt, so braucht man nur die molekulare Zusammensetzung zu kennen, um unter Zuhilfenahme einer noch aufzustellenden, umfassenderen Tab. II innerhalb ziemlich enger Grenzen sofort angeben zu können, welche Punktlagen für die verschiedenen Atomsorten allein in Frage kommen können. Die bisherige, bekanntlich außerordentlich mühsame und zeitraubende Diskussion dürfte durch eine derartige Vorbetrachtung eine ganz wesentliche Abkürzung erfahren. Eine noch weitergehende Einengung der vorhandenen Möglichkeiten wird erzielt, wenn erst die Anzahl der im Elementarwürfel unterzubringenden Moleküle röntgenometrisch ermittelt worden ist.

1) Strukturber. S. 234.

2) R. Reinicke, Monatsh. Math. u. Phys. 39, im Druck. 1932.

Selbstverständlich wird die eingehende Röntgenanalyse wenigstens vorläufig noch immer die allerletzte Entscheidungsinanz in Zweifelsfällen bilden müssen. Das ideale Endziel wird erst dann erreicht sein, wenn es gelingt, zunächst für sämtliche regulären Strukturen allein durch theoretische Berechnung eine eindeutige Bestimmung der sämtlichen Atomorte herbeizuführen. Die Übertragung dieser Betrachtungen auf nicht reguläre Strukturen wird dann der nächste Schritt sein, wobei hinzugefügt sei, daß insbesondere zum hexagonalen System die allerengsten Beziehungen bestehen.

Ich möchte glauben, daß diese endgültige Lösung bereits erheblich näher gerückt ist, als es noch vor kurzem den Anschein hatte. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß man in dieser Weise natürlich zunächst immer nur die idealen Normfälle erfassen kann, die jedem Typ zugrundeliegen. Die besonderen Atomabstände innerhalb jedes Typs dürften wohl zweifellos durch das Hereinspielen der Massenanziehung bedingt sein.

Die Regel von Hume-Rothery¹⁾, wonach bei gewissen Legierungsphasen die Gitterstabilität durch ein konstantes Zahlenverhältnis zwischen Atomen und vorhandenen freien Valenzelektronen bestimmt ist, ist jedenfalls sehr einfach so zu erklären, daß sich die Elektronen nach Maßgabe der verfügbaren Plätze wie einfache Atome einordnen, im Sinne Nernsts also trotz ihrer geringen Masse selber als solche aufzufassen sind.

Überhaupt steht zu erwarten, daß von den vorstehenden, absichtlich ganz allgemein gehaltenen Ausführungen durch die spezielle räumliche Ausgestaltung des Begriffes der Haupt- und Nebenvalenz weitere mächtige Impulse ausgehen werden²⁾. Dabei hat es den Anschein, als ob neben der bisher allein in bezug auf die allernächste Nachbarschaft als wirksam angenommenen Valenz auch die Fernvalenzbetätigung eine Rolle zu spielen berufen sein wird, ja, daß sie erst in manches bisher Unerklärliche einen Sinn hinein bringt.

Zusammenfassung.

1. Die Koordinationsbeziehungen beim kubisch-raumzentrierten Gitter werden unter der Annahme von tetraedrischen Atomwirkungsbereichen mit Hilfe von über Eck angeordneten Modellwürfelchen anschaulich dargestellt.

2. Daraus wird ein anscheinend allgemein anwendbares statistisches Verfahren hergeleitet, das es gestattet, für jeden dem regulären System

1) J. Inst. Met. 35, 313. 1926.

2) R. Reinicke, Annales Guébbard-Séverine 7. 1931 (verspätet im Druck!).

angehörenden Kristall bei bloßer Kenntnis seiner Molekularformel innerhalb relativ enger Grenzen die Atomorte in Übereinstimmung mit den röntgenometrischen Befunden anzugeben.

3. Ist die Anzahl der im Elementarwürfel unterzubringenden Moleküle bekannt, so ist die Zahl der vorhandenen Möglichkeiten noch weiter eingeengt.

4. An zahlreichen regulären Strukturtypen wird die Übereinstimmung zwischen Theorie und bisheriger Erfahrung nachgewiesen.

5. Die zwar rein theoretisch möglichen, praktisch aber nicht verwirklichten Fälle geben sehr wahrscheinlich ein neuartiges Mittel an die Hand, Beziehungen zwischen den regulären und den weniger hoch symmetrischen Strukturen zu knüpfen.

6. Durch eine derartige vorgängige Betrachtungsweise wird die zeitraubende röntgenographische Strukturanalyse wesentlich abgekürzt.

7. Es steht zu erwarten, daß damit für die Entwirrung von bisher noch nicht geklärten, komplizierteren Strukturen ein neues, brauchbares Leitprinzip geschaffen worden ist.

Eingegangen den 14. Oktober 1934.

Reflexionsmessungen an absorbierenden Kristallen, mit besonderer Berücksichtigung der Erzminerale¹⁾.

Von

Arnold Cissarz Freiburg i. Br.

(Mit 2 Textfiguren.)

III. Mitteilung.

Untersuchungen über die Gewinnung einer zuverlässigen Eichung für Messungen des Reflexionsvermögens und über den Einfluß von Oberflächenschichten, die durch den Schleif- und Polierprozeß erzeugt werden²⁾.

(Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Universität Freiburg/Br.

[seit 1926] Nr. 88.)

Eingehende Untersuchungen mit dem von M. Berek (1) entwickelten Spaltmikrophotometer zur Messung des Reflexionsvermögens an absorbierenden Kristallen mit Hilfe des Mikroskops haben zunächst die Brauchbarkeit dieses Instrumentes für die rein diagnostische Bestimmung der Erzminerale erwiesen. Hierfür wurden etwa 1—2% Genauigkeit in der Messung der Reflexionswerte gefordert. Bei Anwendung gewisser Vorsichtsmaßregeln lassen sich jedoch Genauigkeiten in der Messung der Reflexionswerte erreichen, die auch für subtilere kristalloptische Untersuchungen vollauf genügen. Bei Berücksichtigung solcher Vorsichtsmaßregeln läßt sich das Reflexionsvermögen eines

1) Verf. hat es sich zur Aufgabe gestellt, in der nächsten Zeit systematische Untersuchungen über die Reflexionserscheinungen an absorbierenden Kristallen, insbesondere an Erzminerale anzustellen. Die Ergebnisse sollen unter obigem Sammeltitle veröffentlicht werden. Mitteilung I und II sind schon unter den Titeln: Optische Messungen an Antimonglanz (N. Jb. Min. 64, (A) 137—162, 1931) und Beiträge zur Kenntnis der komplexen Indikatrix von Antimonglanz (Z. Krist. 78, 445—461, 1931) erschienen.

2) Herrn Prof. M. Berek bin ich für zahlreiche Anregungen zur Ausgestaltung der vorliegenden Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet. Ebenso habe ich Herrn Prof. Schneiderhöhn für mancherlei Anregungen zu danken.

Kristalls auf 1—2 Zehntel Prozent genau bestimmen. Schwierigkeiten bereitete allerdings bisher für derartig genaue Untersuchungen die Eichung der Apparatur. In Ermangelung genügend bekannter und genügend beständiger Eichsubstanzen, ist bisher in Verbindung mit Trockensystemen eine Quarzplatte, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten ist, verwendet worden. Das Reflexionsvermögen einer solchen Platte ist aber sehr niedrig. Es können daher bereits bei geringen Fehlern in den Einstellungen in der Eichkurve im Bereich höherer Reflexionen erhebliche Fehler entstehen. In Verbindung mit Immersionssystemen ist Quarz als Eichsubstanz überhaupt nicht verwertbar. In diesem Falle wurde daher bis jetzt ein Anschliff von reinem Platin benutzt. Von reinem Platin ist aber selbst bei Anwendung aller möglichen Vorsichtsmaßregeln eine einwandfrei polierte Oberfläche, die frei von feinsten Kratzern ist, nicht zu erhalten. Die von M. Berek (1) berechneten wahrscheinlichsten Werte des Reflexionsvermögens für Platin werden daher nicht erreicht werden können. Man erhält Werte für das Reflexionsvermögen, die, wie auch schon J. Königsberger (7) feststellen konnte, merklich tiefer liegen, als die aus dem Brechungsindex und dem Absorptionskoeffizienten berechneten.

Verf. hat sich daher bemüht, andere Eichsubstanzen zu finden, die eine Ausnutzung des höchsten erreichbaren Genauigkeitsgrades, der mit Hilfe des Spaltmikrophotometers nach M. Berek erreichbar ist, gestatten. Auf Grund zahlreicher Versuche sind wir zu dem Ergebnis gekommen, daß gelbe Zinkblende von Santander in Verbindung mit Trockensystemen und Bleiglanz in Verbindung mit Trockensystemen und Immersionssystemen eine Eichbasis darstellen, die eine Ausnutzung des höchsten Genauigkeitsgrades gestatten. Die Begründung wird in den folgenden Ausführungen gegeben. Während der Untersuchungen konnten auch Beobachtungen gemacht werden, die sich auf die Wirkung von Oberflächenschichten beziehen.

Gelbe Zinkblende von Santander als Eichsubstanz für die Verwendung von Trockensystemen.

Gelbe Zinkblende von Santander (Picos de Europa) vereinigt in sich eine Reihe von Eigenschaften, welche sie als Eichsubstanz bei der Benutzung von Trockensystemen im Mikroskop besonders brauchbar erscheinen lassen. Es steht im allgemeinen genügend gleichmäßiges Material zur Verfügung, sie ist optisch isotrop und hat ausgezeichnete Spaltbarkeit. Ihr Brechungsexponent ist sehr hoch und kann praktisch konstant angesehen werden, wie übereinstimmende Messungen von

Horn (4), Des Cloizeaux (5) und Ramsay (6) ergeben haben. Der Absorptionskoeffizient ist dagegen so niedrig, daß er bei der Berechnung des Reflexionsvermögens gegenüber dem Brechungsindex vollständig vernachlässigt werden kann. Eine Berücksichtigung des Absorptionskoeffizienten würde das Reflexionsvermögen nur maximal 0,04% ändern. Dieser Wert kann gegenüber den Meßfehlern vollständig vernachlässigt werden. Zahlentafel I gibt die Brechungsexponenten, Absorptionsindizes und Absorptionskoeffizienten von gelber Zinkblende von Santander nach den Meßergebnissen von Horn (4) und die daraus berechneten Werte der Reflexion gegen Luft und gegen Zedernholzöl ($n_C = 1,5123$, $n_D = 1,5152$, $n_E = 1,5190$) unter Vernachlässigung des Absorptionskoeffizienten.

Zahlentafel I.

Optische Konstanten und berechnetes Reflexionsvermögen auf frischen Spaltflächen der gelben Zinkblende von Santander.

	C-Linie	D-Linie	E-Linie
n	2,3439	2,3676	2,4007
κ	0,0221	0,0194	0,0284
$n\kappa$	0,0518	0,0459	0,0682
R_{Luft}	16,15%	16,49%	16,97%
$R_{\text{Zedernholzöl}}$. . .	4,65%	4,82%	5,06%

Bei der Eichung auf eine Spaltfläche von gelber Zinkblende von Santander ist allerdings darauf zu achten, daß die abgespaltene Platte nicht zu dünn gewählt wird, damit der gemessene Reflexionswert nicht durch Reflexionen, die von der Unterseite des Präparates in das Mikroskop treten, gefälscht wird.

Es wurde mit dem Spaltmikrophotometer untersucht, ob auf frischen Spaltflächen und im polierten Anschliff dieselben Reflexionswerte gemessen werden. Zu diesem Zwecke wurden die Einstellungen der Meßapparatur an einer frischen Spaltfläche zur Eichung der Apparatur benutzt und daraus die Reflexionswerte für polierte Anschliffe abgeleitet¹⁾. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Zahlentafel II dargestellt.

1) Bei einem Teil der Messungen hat mich Herr Dr. Moritz durch Kontrollmessungen unterstützt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zahlentafel II.

Reflexionsvermögen eines polierten Anschliffs von gelber
Zinkblende von Santander.

	grün	orange	rot
R_{Luft}	16,5%	16,0%	15,6%
Differenz gegen die frische Spaltfläche	— 0,46	— 0,51	— 0,55
$R_{\text{Zedernholzöl}}$	5,0	4,8	4,6
Differenz gegen die frische Spaltfläche	— 0,06	— 0,02	— 0,05

Man erkennt, daß die Reflexion der Zinkblende durch den Polierprozeß im ganzen Spektrum ziemlich gleichmäßig herabgesetzt wird. Dieses Ergebnis für eine Substanz mit sehr niedrigem Absorptionskoeffizienten ist insofern besonders interessant, als es hierdurch nicht unwahrscheinlich wird, daß' auch bei der bisher benutzten Quarzplatte als Eichsubstanz der theoretisch angenommene Wert des Reflexionsvermögens wegen des Polierprozesses nicht ganz erreicht wird. Der Eichung mit Hilfe der Quarzplatte wird dann also ein kleiner ursprünglicher Fehler anhaften, durch den aber im Bereich höherer Reflexionswerte merkliche Abweichungen entstehen können.

Gegen Öl ist das Reflexionsvermögen der gelben Zinkblende von Santander an sich so niedrig, daß sich ihre Anwendung als Eichsubstanz nicht mehr empfiehlt. Mit Rücksicht auf den Einfluß der Politur wurde die Untersuchung jedoch auch auf die Reflexion gegen Öl ausgedehnt. Zahlentafeln 1 und 2 enthalten daher auch die den Messungen in Luft entsprechenden Verhältnisse gegen Öl. Es zeigt sich, daß auch hier die Politur das Reflexionsvermögen erniedrigt, wenn auch in erheblich geringerem Maße als für die Reflexion gegen Luft.

Kontrolle der neuen Eichbasis durch Vergleich mit früheren Messungen von J. Königsberger.

Die mit der gelben Zinkblende von Santander erhaltene Eichkurve wurde nun mittels Reflexionsmessungen an frischen Spaltflächen von Antimonglanz und Bleiglanz auf ihre Zuverlässigkeit geprüft. Für beide Mineralien liegen schon sehr einwandfreie Messungen von J. Königsberger (7) vor, welche auf anderem Wege, nicht mit Hilfe des Mikroskops, bestimmt wurden. Die Messungen von J. Königsberger stimmen ihrerseits ausgezeichnet mit den aus der Bestimmung von n und κ durch P. Drude (11) und E. C. Müller (10) berechneten Werten für das Re-

flexionsvermögen der beiden Mineralien überein. Sie sind daher zur Kontrolle meiner Messungen besonders geeignet. In den Zahlentafeln III und IV sind alle diese Werte, zugleich mit den neu vom Verf. bestimmten, einander gegenübergestellt.

Zahlentafel III.

Reflexionsvermögen auf einer frischen Spaltfläche von Antimonglanz nach Berechnungen von P. Drude und E. C. Müller und nach Messungen von J. Königsberger 1913 und A. Cissarz 1932.

		Nach Drude und Müller berechnete Werte			Königs- berger 1913 gemessen			Cissarz 1932 gemessen		
		520 $\mu\mu$	589 $\mu\mu$	680 $\mu\mu$	520 $\mu\mu$	589 $\mu\mu$	620 $\mu\mu$	grün	orange	rot
Luft. .	R_γ	49,7%	45,8%	42,4%	49,6%	45,8%	42,5%	49,5%	45,4%	42,3%
	R_β	42,9	40,8	42,1	42,6	40,7	42,1	43,2	41,0	39,9
Öl. . .	R'_γ	—	31,0	26,8	—	30,2	27,0	35,2	30,5	27,0
	R'_β	—	—	—	—	—	—	27,1	24,6	24,1

Zahlentafel IV.

Reflexionsvermögen auf einer frischen, ebenen Spaltfläche von Bleiglanz nach Messungen von J. Königsberger 1913 und A. Cissarz 1932.

	Königs- berger 1913	Cissarz 1932		
	589 $\mu\mu$	grün	orange	rot
R_{Luft}	43,3%	45,0%	43,2%	42,0%
$R_{\text{Zedernholzöl}}$. .	27,82	30,2	27,9	27,5

Die Übereinstimmung der Werte für das Reflexionsvermögen beweist, daß das Mikroskop in Verbindung mit dem Spaltmikrophotometer nach M. Berek unter der Voraussetzung einer genauen Eichbasis ein mindestens ebenso zuverlässiges Meßinstrument für die Reflexionsmessungen ist, wie die anderen bisher angewandten Meßmethoden. Eine außerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichung zeigt nur der Wert von R_β von Antimonglanz gegen Luft im Rot. Verf. hält es aber für wahrscheinlich, daß die Werte der anderen Autoren, die nur für Luft eine ano-

male Dispersion aufweisen, fehlerhaft sind, zumal da die hier mitgeteilten Messungen des Verf. sowohl in Luft als auch in Öl normale Dispersion im roten Spektralbereich ergeben.

Anschliffe von Bleiglanz als besonders geeignete Eichbasis für die Anwendung von Trockensystemen und von Immersionssystemen.

Zur Untersuchung der Verwertbarkeit von Bleiglanz als Eichbasis wurde sowohl das Reflexionsvermögen an frischen Spaltflächen als auch der Einfluß verschiedener Polierverfahren auf das Reflexionsvermögen in Luft und in Zedernholzöl bestimmt. Da fast alle Bleiglanzkristalle Deformationen durch Druck zeigen, ist besonders darauf zu achten, daß bei der Messung auf einer frischen Spaltfläche nur eine völlig ebene benutzt wird.

Nach Auswahl einer solchen Spaltfläche und nach Messung ihres Reflexionsvermögens mittels gelber Zinkblende von Santander als Eichbasis wurde dann dieselbe Spaltfläche ohne weitere Vorbehandlung etwa $\frac{1}{2}$ Minute mit feinsten Tonerde 3 auf der Tuchscheibe schwach poliert. Darauf wurde dieselbe Spaltfläche mit derselben Tonerde unter stärkerem Druck 2 Minuten lang poliert und schließlich wie ein normaler Anschliff auf der Glasplatte mit feinem Schmirgel vorgeschliffen, mit feinem Schmirgel auf der Leinenscheibe vorpoliert, mit Magnesia usta auf der Tuchscheibe poliert und zuletzt mit Tonerde 3 nachpoliert.

Ferner wurde ein normales, körniges Bleiglanzerz dem eben geschilderten Schleif- und Poliervorgang unterworfen. Bei einer zweiten Probe desselben Erzes wurde zwar die ganze Vorgangsreihe des Polierprozesses durchgeführt, die Einzelbehandlungen aber wesentlich abgekürzt, so daß die Politur unvollkommen war. Eine dritte Probe des Erzes wurde absichtlich viel zu lange poliert, so daß die Oberfläche erheblich »verschmiert« war. Weiter wurde eine 4. Probe unmittelbar nach dem Vorschleifen mit feinem Schmirgel unter Umgehung des Vorpolierens mit Magnesia usta poliert und dann nur noch sehr kurz mit Tonerde 3 nachpoliert. Besonders der letztgenannte Schliff wies zahlreiche grobe Kratzer auf und war so schlecht, daß er auch für gewöhnliche Schliffuntersuchung nirgends benutzt worden wäre. Bei allen Schliffen wurde aber darauf geachtet, daß die ganze Schlifffläche bedeckende feinste Kratzerchen, wie sie z. B. auf polierten Platinoberflächen erscheinen, nicht vorhanden waren.

Schließlich wurden einige mit Salpetersäure 1:1 vorgeätzte Schliffe ohne erneutes Vorschleifen überpoliert. Dieselben Schliffe wurden dann erneut abgeschliffen und dann erst dem ganzen Poliervorgang unterworfen.

Das Reflexionsvermögen der verschieden vorbehandelten Präparate ist in Zahlentafel 5 und in Fig. 1 dargestellt.

Zahlentafel V.
Reflexionsvermögen verschieden vorbehandelter Anschliffe von Bleiglanz¹⁾.

		Luft			Öl		
		grün	orange	rot	grün	orange	rot
Spaltfläche, Gonderbach bei Siegen	1. nicht vorbehandelte Spaltfläche	45,0%	43,2%	42,0%	30,2%	27,9%	27,5%
	2. nach $\frac{1}{2}$ ' Politur mit Tonerde 3	45,0	43,1	41,8	30,3	27,9	27,5
	3. nach 2' Politur mit Tonerde 3	43,3	41,8	40,2	29,0	26,9	25,6
	4. nach vollem Schleif- und Poliervorgang	43,3	42,0	40,2	28,8	26,9	25,7
Bleiglanzerz, Grube Neue Hoffnung bei Ems	5. normal poliert	43,4	41,7	40,2	28,7	27,0	25,8
	6. zu kurz poliert	43,3	41,8	40,2	28,75	27,0	25,9
	7. zu lang poliert	43,3	41,7	40,1	28,7	27,15	25,9
	8. nach Vorschleifen direkt auf Magnesia poliert	43,3	41,65	40,1	28,7	27,1	25,75
Grund, Harz	9. nach Ätzung nur überpoliert	43,3	41,6	40,1	26,5	24,5	23,75
	10. nach Ätzung neu geschliffen und poliert	43,25	41,5	40,1	29,0	27,2	25,9
Wiesloch, Baden	11. nach Ätzung nur überpoliert	43,25	41,8	40,1	26,4	24,0	23,5
	12. nach Ätzung neu geschliffen und poliert	43,3	41,6	39,9	28,6	27,25	25,8

Man liest aus der Zahlentafel und Fig. 1 ab:

Reihe 1. Nach leichter Politur von $\frac{1}{2}$ Minute mit Tonerde 3 ist die Spaltfläche überhaupt noch nicht angegriffen. Nach einer stärkeren Politur von 2 Minuten zeigt sie jedoch schon den normalen Wert eines völlig geschliffenen und polierten Anschliffs von Bleiglanz. (Die sich ergebenden kleinen Unterschiede in den Reflexionswerten liegen innerhalb der Grenzen der Meßfehler.)

1) Die Zahlen vor den einzelnen Spalten beziehen sich auf Fig. 1.

Reihe 2. Unterschiede im Polierprozeß, ganz einerlei, ob der Anschliff zu lang oder zu kurz poliert wurde, haben weder bei der Messung in Luft, noch bei der Messung in Öl einen Einfluß auf das Reflexionsvermögen eines Anschliffs von Bleiglanz.

Reihe 3. Die Ätzung des Anschliffs geht so tief, daß vor der Messung des Reflexionsvermögens ein Abschleifen der obersten Schicht unbedingt erforderlich ist. Bei der Messung in Luft sind zwar Unterschiede im Reflexionsvermögen nicht vorhanden. Sie werden aber bei der Messung in Öl sehr beträchtlich.

Mit dem Einfluß einer Politur auf den Brechungsexponent und den Absorptionsindex von Bleiglanz hat sich schon vor langer Zeit P. Drude (13) beschäftigt. Drude fand, daß durch die Politur einer Spaltfläche von Bleiglanz mit Pariser Rot und Wiener Kalk oder mit anderen Materialien der Wert des Brechungsexponenten wesentlich herabgesetzt wird, während der Wert des Absorptionsindex steigt. Nach Behandlung der polierten Fläche mit Gelatine nach dem von Wernicke (14) vorgeschlagenen Verfahren (Reinigen der Fläche mit Alkohol, Übergießen mit Gelatine und folgendes Abreißen der erhärteten Gelatineschicht. Hierdurch sollte die Oberflächenhaut entfernt werden) sollen sich diese Werte wieder den auf der Spaltfläche gefundenen nähern. Berechnet man auf Grund der Drudeschen Werte für n und κ das Reflexionsvermögen, so zeigt sich, daß die Gelatinebehandlung auf das Reflexionsvermögen an sich so gut wie keinen Einfluß gehabt hat. Es hat also im wesentlichen nur eine Verschiebung von n gegenüber κ stattgefunden (vgl. Zahlentafel VI).

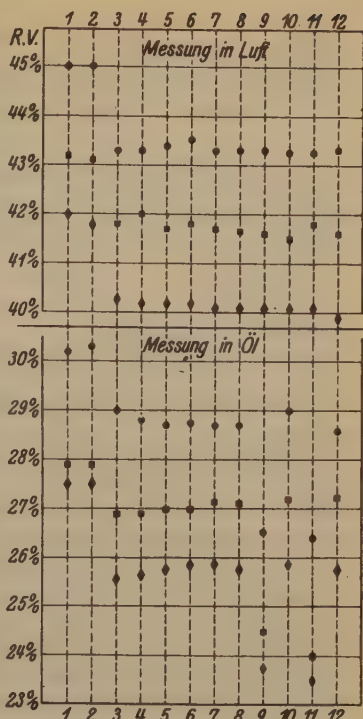


Fig. 4. Reflexionsvermögen auf frischen Spaltflächen und auf verschieden vorbehandelten Anschliffen von Bleiglanz (vgl. Zahlentafel 5).

- Messung mit Grünfilter.
- Messung mit Orangefilter.
- ◆ Messung mit Rotfilter.

Zahlentafel VI.

Werte für n und κ auf frischer Spaltfläche, polierter Fläche und mit Gelatine behandelter polierter Fläche (nach Drude) (für 589 $\mu\mu$).

	n	κ	$n\kappa$	R (ber.)
Spaltfläche	4,300	0,400	1,719	45,28%
polierte Fläche.	2,96	0,629	1,862	38,17%
polierte Fläche nach Gelatinebehandlung . . .	3,313	0,520	1,724	38,57%

Das auf Grund der Drudeschen Konstanten berechnete Reflexionsvermögen auf der Spaltfläche ist höher als die von Königsberger und mir mittels senkrechter Inzidenz bestimmten Werte, auf der polierten Fläche sind sie tiefer. Drude hat allerdings, soweit man seiner Beschreibung entnehmen kann, die Spaltfläche im allgemeinen nur trocken mit verschiedenen Stoffen gerieben. Man kann also nicht von einer eigentlichen Politur in unserem Sinne sprechen. Außerdem hat eine Kontrolle der geriebenen Fläche im Mikroskop nicht stattgefunden. Nun zeigen aber alle unsere Erfahrungen, daß solche durch trockenes Reiben mit verschiedenen Stoffen behandelten Flächen weicher Mineralien, wie Bleiglanz, sehr fein zerkratzt werden und schon deshalb tiefere Reflexionswerte zeigen müssen. Besonders stark müssen sich solche Kratzer bei Bestimmungen der elliptischen Polarisierung unter schrägem Lichteinfall auswirken, also gerade bei der Methode, die Drude für seine Bestimmungen benutzt hat. Es erscheint mir auch schwer zu erklären, warum sich allein durch eine Behandlung der polierten Fläche mit Gelatine der Wert des Brechungsexponenten und des Absorptionsindex verändern sollen, ohne daß der Reflexionswert beeinflusst wird.

Zusammenfassend ergeben unsere Versuchsreihen, daß das Reflexionsvermögen eines Anschliffs von Bleiglanz durch die Art des Schleif- und Polierverfahrens nicht wesentlich beeinflusst wird. Gegenüber dem Reflexionsvermögen auf der frischen Spaltfläche ist aber das Reflexionsvermögen des Anschliffs, sowohl bei der Messung in Luft als auch bei der Messung in Öl, geringer.

Einfluß des Fundortes und der Paragenese auf das Reflexionsvermögen von Bleiglanz.

Zur Klärung der Frage, ob Bleiglanz verschiedener Vorkommen und Paragenesen dasselbe Reflexionsvermögen zeigt, wurden Messungen an

Bleiglanzanschliffen aus 30 verschiedenen Vorkommen ausgeführt. Es wurde Material aus kontaktpneumatolytischen, frühhydrothermalen, späthhydrothermalen, extrusiv-hydrothermalen und sedimentären Vorkommen untersucht. Ein Teil des untersuchten Materials war ferner durch tektonische Kräfte stark deformiert, an anderer nur wenig oder gar nicht deformiert. Das für Material der verschiedenen Vorkommen erhaltene Reflexionsvermögen ist in Zahlentafel VII und in Fig. 2 zusammengestellt.

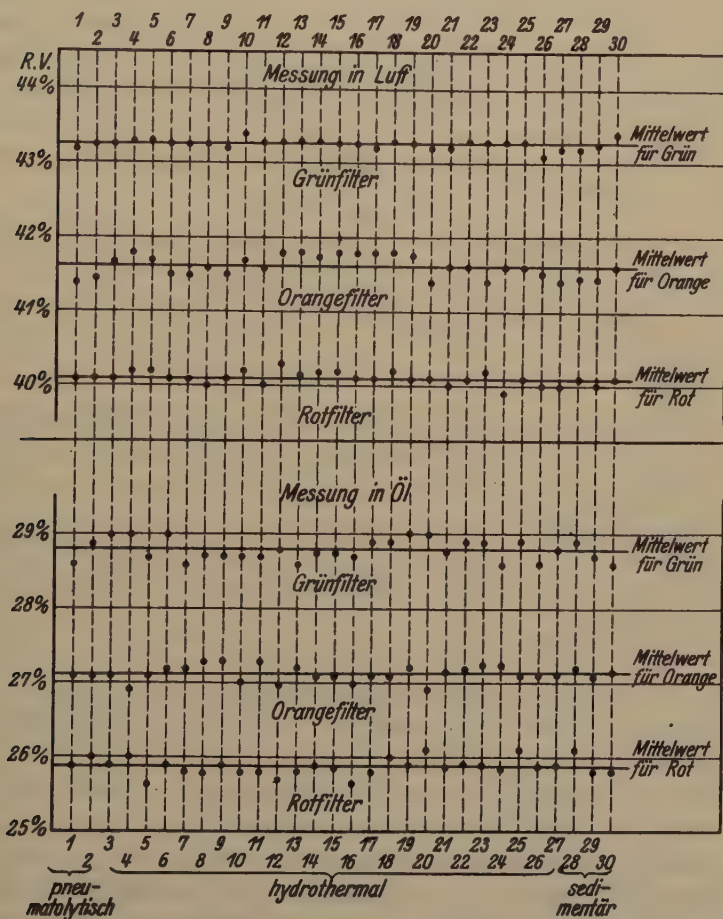


Fig. 2. Reflexionsvermögen von Bleiglanz verschiedener Vorkommen und Paragenesen (die Zahlen beziehen sich auf die in Zahlentafel 7 genannten Fundorte).

Zahlentafel VII. Reflexionsvermögen von Bleiglanz verschiedener Vorkommen und Paragenesen.

	Luft			Öl		
	grün	orange	rot	grün	orange	rot
1. Dannemora, Södrafältet	43,2%	41,4%	40,1%	28,6%	27,2%	25,9%
2. Tetiuhe, Sibirien . . .	43,25	41,45	40,1	28,9	27,2	26,0
3. Broken Hill, Rhodesien	43,25	41,7	40,1	29,0	27,2	25,9
4. Tsumeb, S.-W.-Afrika	43,3	41,8	40,2	29,0	26,9	26,0
5. Freiberg, Sachsen . .	43,3	41,7	40,2	28,7	27,1	25,65
6. Grund, Harz	43,25	41,5	40,1	29,0	27,2	25,9
7. Gr. Glanzenbach, Dill .	43,25	41,5	40,1	28,6	27,2	25,8
8. Holzappel, Lahn . . .	43,25	41,6	40,0	28,7	27,3	25,8
9. Schauinsland, Schwarzwald	43,2	41,5	40,1	28,7	27,3	25,9
10. Gr. Neue Hoffnung b. Ems	43,4	41,7	40,2	28,7	27,0	25,8
11. Czarlowitz, Oberschles.	43,3	41,6	40,0	28,7	27,3	25,8
12. Gonderbach b. Siegen .	43,3	41,8	40,3	28,8	26,9	25,7
13. Ille et Villaine, Frankr.	43,3	41,8	40,15	28,6	27,2	25,8
14. Bawdwin, Birma . . .	43,3	41,75	40,2	28,75	27,1	25,9
15. Chermarika, Rhodope- gebirge	43,25	41,8	40,2	28,75	27,1	25,85
16. Lengefeld, Erzgebirge .	43,25	41,8	40,1	28,7	27,0	25,65
17. Pyrenäen	43,2	41,8	40,1	28,9	27,1	25,8
18. Gr. Hürnikskopf im Sahrtal, Ahrgebiet .	43,3	41,8	40,2	28,9	27,1	26,0
19. Kučina	43,25	41,75	40,1	29,0	27,2	25,9
20. St. Christoph a. Arlberg	43,2	41,4	40,1	29,0	26,9	26,1
21. Nagoltschik, Rußland .	43,2	41,65	40,0	28,75	27,15	25,85
22. Bleiberg, Kärnten . .	43,3	41,6	40,1	28,9	27,2	25,9
23. Beuthen, Oberschlesien	43,3	41,4	40,2	28,9	27,25	25,9
24. Wiesloch, Baden . . .	43,3	41,6	39,9	28,6	27,25	25,8
25. Gr. Scheven b. Call, Eifel	43,3	41,6	40,1	28,9	27,1	26,1
26. Gr. Angeles Portuga- lete, Bolivien . . .	43,1	41,5	40,0	28,6	27,1	25,9
27. Schemnitz, Siebenbürg.	43,2	41,4	40,0	28,8	27,1	25,9
28. Meggen a. d. Lenne . .	43,2	41,45	40,1	28,9	27,2	26,1
29. Rammelsberg b. Goslar	43,25	41,45	40,0	28,7	27,1	25,8
30. Hauptbleiglanzbank, Gipskeuper, Heilbronn a. Neckar	43,4	41,6	40,1	28,6	27,15	25,8

Man erkennt, daß ein merkbarer Unterschied im Reflexionsvermögen von Bleiglanzanschliffen verschiedener Vorkommen und Paragenesen nicht vorhanden ist. Die Unterschiede liegen stets innerhalb der Grenzen unserer Meßfehler. Sie waren teilweise so gering, daß sie in der Eichkurve gar nicht abzulesen waren, trotzdem das von der Firma E. Leitz zum Photometer gelieferte Eichschema dreifach vergrößert wurde. Die Zwischenwerte sind daher teilweise geschätzt.

Jedenfalls ist das Reflexionsvermögen für Bleiglanz verschiedener Vorkommen und Paragenesen so konstant, daß Bleiglanz eine sehr zuverlässige Eichbasis vorstellt.

Als Mittel der in Zahlentafel VII aufgeführten Werte für das Reflexionsvermögen von Bleiglanz verschiedener Vorkommen und Paragenesen ergeben sich die in Zahlentafel 8 zusammengestellten Zahlen, die als Standardwerte für die Eichung gelten können.

Zahlentafel VIII.
Eichwerte für Anschliffe von Bleiglanz.

	grün	orange	rot
$R_{\text{Luft}} \dots\dots\dots$	$43,26 \pm 0,2\%$	$41,61 \pm 0,2\%$	$40,40 \pm 0,2\%$
$R_{\text{Zedernholzöl}} \dots\dots$	$28,80 \pm 0,2\%$	$27,13 \pm 0,2\%$	$25,88 \pm 0,2\%$

Das Reflexionsvermögen in Luft ist so groß, daß die Eichwerte unmittelbar zur Zeichnung der Eichkurve benutzt werden können. Nur für die Eichung in Öl empfiehlt es sich, die Eichkurve aus dem für $R = 100\%$ extrapolierten Werte zu zeichnen (vgl. Berek (1)). Die angegebene Fehlergrenze von $\pm 0,2\%$ wird sich bei dem recht hohen Reflexionsvermögen von Bleiglanz in der Eichkurve nur wenig auswirken können.

Zusammenfassung.

Zur Eichung der Apparatur für Reflexionsmessungen sind in Luft frische Spaltflächen von gelber Zinkblende von Santander (Picos de Europa), für die Eichung in Luft und in Öl Anschliffe von Bleiglanz, gleichgültig welchen Vorkommens und welcher Paragenese, besonders geeignet. Vergleiche mit Messungen anderer Autoren, die auf anderem Wege gefunden wurden, haben ergeben, daß die mit diesen Substanzen gewonnenen Eichkurven bei der Messung des Reflexionsvermögens mit dem Mikroskop unter Benutzung des Spaltnikrophotometers von M. Berek einen Genauigkeitsgrad erreichen lassen, der mindestens mit den besten auf anderem Wege gewonnenen physikalischen Meßmethoden gleichwertig ist.

Literatur.

1. M. Berek, Das Problem der quantitativen Mikroskopie der Erzminerale und seine Lösung. *Z. Krist.* **76**, 396—430 und **77**, 1—22. 1931.
2. A. Cissarz, Optische Messungen an Antimonglanz. *N. Jb. Min.* **64** (A), 137—162. 1931.
3. Ders., Beiträge zur Kenntnis der komplexen Indikatrix von Antimonglanz, *Z. Krist.* **78**, 445—461. 1931.
4. G. Horn, Beiträge zur Kenntnis der Dispersion des Lichtes an absorbierenden Kristallen. *N. Jb. Min.* **12**, 269—342. 1899.
5. Des Cloizeaux, *Nouv. Rech.* 1867. 515.
6. W. Ramsay, Methode zur Bestimmung der Brechungsexponenten in Prismen mit großem brechenden Winkel. *Z. Krist.* **12**, 209—221. 1887.
7. J. Königsberger, Über Messungen des Reflexionsvermögens und Bestimmung der optischen Konstanten. *Ann. Physik* **48**, 1205. 1914.
8. M. J. Orzel, La mesure du pouvoir réflecteur des minéraux opaques à l'aide de la cellule photo-électrique, et ses applications. *Livre jubilaire, cinquantenaire soc. franç. de minéralogie.* 49 S. 1930.
9. M. Berek, Die singulären optischen Richtungen (Windungsachsen) in beliebig stark absorbierenden Kristallen rhombischer Symmetrie. *Z. Krist.* **90**, 18—36. 1931.
10. E. C. Müller, Optische Studien an Antimonglanz. *N. Jb. Min.* **17**, 187. 1903.
11. P. Drude, Beobachtungen über die Reflexion des Lichtes an Antimonglanz. *Wied. Ann.* **34**, 489. 1888.
12. H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr, *Lehrbuch der Erzmikroskopie*, Bd. II, Berlin 1931.
13. P. Drude, Über Oberflächenschichten. *Ann. Physik* **36**, 552—560, 865—897. 1889.
14. Wernicke, *Wied. Ann.* **30**, 452. 1887.

Eingegangen den 18. März 1932.

Zwillingsbau und Flächenzeichnung von bergkristallartigen Quarzen mit Rücksicht auf ihre Entstehungstemperatur.

Von

O. Mügge in Göttingen.

(Mit 12 Textfiguren.)

Umwandlung und Zwillingsbildung nach dem Schweizer Gesetz; Kristalle von Vlotho, Marmarosch, Kongsberg u. ? Vlotho. — Zwillingsgrenzen und Oberflächenzeichnung. — Ätzverfahren.

Bergkristalle vom Tavetsch, St. Gotthard, Fellital. Snowdon, Ägypten, Minas Geraes.

Kristalle aus Drusen miarolitischer saurer Tiefen- u. Ergußgesteine. Striegau, Hirschberg, Warmbrunn, Lomnitz, Jaerischau. Wurmberg b. Braunlage, Harzburg. Epprechtsstein i. Fichtelgebirge. Baveno, Elba. Mursinsk, Perth, Canada. S. Miguel (Azoren). Naiwascha-See (D.-O.-Afrika). Thüringen. Vesuv.

Das im N. Jb. Min., Festbd. 1907, (namentlich S. 184 und 189, Anmerkung 5) angedeutete und im Ctbl. Min. 1921, S. 609 näher beschriebene Verfahren zur Feststellung, ob ein Quarzkristall bei seiner Entstehung (oder später einmal) über die Umwandlungstemperatur von 573° erhitzt gewesen sei, beruhte auf der Überlegung, daß ein Kristall von hexagonalem (β -) Quarz bei Unterschreitung der Umwandlungstemperatur nicht einfach bleiben, sondern i. A. in zwei Individuen mit Zwillingsstellung nach (1010) («Schweizer Gesetz») »zerfallen« werde. Der »Zerfall« war dabei in der älteren Mitteilung in ähnlichem Sinne genommen, in dem man früher aus dem Holoeder zwei der Stellung nach verschiedene Hemieder abzuleiten pflegte.

Nun haben aber die Strukturuntersuchungen gezeigt, daß die Dimensionen der Elementarzelle in beiden Quarzmodifikationen nahezu dieselben sind, der Übergang von hexagonalem in trigonalen Quarz also nicht durch Zerfall der Elementarzelle, sondern im wesentlichen wohl durch kleine Verschiebungen (Parameteränderungen) zustande kommt, oder wenigstens von solchen begleitet wird. Je nachdem diese im einen oder andern Sinne vor sich gehen, werden sie in jeder Elementarzelle zu der einen oder der anderen Stellung zweier nach dem Schweizer

Gesetz verzwillingter Individuen führen, nicht aber zu der einen und andern Stellung¹⁾.

Die Größe und Abgrenzung der Gebiete beider Stellungen bei der Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ hängt dabei vom Zufall ab, oder richtiger gesagt, von kleinen, einstweilen nicht angebbaren äußeren Einflüssen. Dabei erscheint es aber durchaus möglich, wenn auch wenig wahrscheinlich, daß sämtliche Elementarzellen sich in demselben Sinne ändern, so daß dann ein hexagonaler Quarz bei Unterschreitung von 573° nur ein einheitliches, nicht zwei nach (10 $\bar{1}$ 0) verzwillingte, trigonale Individuen liefert.

Es schien daher ratsam, vor weiteren Untersuchungen in der angegebenen Richtung durch Versuche festzustellen, wie oft der erwähnte unwahrscheinliche Fall dann eintritt, wenn man äußere Einflüsse (namentlich der Temperaturungleichheit während der Abkühlung die Spannungen verursacht) möglichst verringert und zugleich nur kleine Kristalle benutzt, für welche offenbar die Wahrscheinlichkeit einheitlich zu bleiben, größer ist als für größere.

Zu dieser Prüfung wurden, da bei ihnen nach der Verteilung der Parallelogrammflächen (11 $\bar{2}$ 1) verhältnismäßig viele einfache, nicht nach dem Schweizer Gesetz verzwillingte Kristalle zu sein schienen, Kristalle folgender Vorkommen benutzt:

1. 18 Quarze von Vlotho (sog. Lippesche Diamanten) 2—5 mm groß.
2. 29 sog. Marmaroscher Diamanten, 2—6 mm.
3. 14 Quarze von der Juliusgrube am Untersberg b. Kongsberg i. Norw. 10—20 mm.
4. 37 Quarze von offenbar gleichem, aber leider unbekanntem Fundort (?Vlotho), die unter 40, nach der Verteilung ihrer Flächen (11 $\bar{2}$ 1) einfach scheinenden, nach Ätzung keine Teile in Zwillingstellung nach (10 $\bar{1}$ 0) verrieten.

Die Kristalle wurden zunächst 1 Stunde mit konzentrierter Flußsäure (rd. 40% HF) geätzt, die nach dem Schimmer der Ätzfiguren auf (10 $\bar{1}$ 1) und (01 $\bar{1}$ 1) einfach befundenen²⁾ wurden bei nahezu gleichmäßig steigender Temperatur innerhalb 2 Stunden auf 600° erhitzt, ebenso langsam abgekühlt und darauf von neuem wie vorher geätzt.

1) Da heute die Dimensionen der Elementarzellen bekannt sind, kann man hinzufügen, daß der früher angenommene »Zerfall« zwei verschiedene Ätzfelder von mikroskopisch wahrnehmbaren Dimensionen kaum liefern könnte, auch wenn dabei Teile benachbarter Zellen die gleiche Orientierung erhalten würden.

2) Dabei ist zu berücksichtigen, daß nur auf den Säulenflächen und muschligen Bruchflächen austretende Zwillingsteile bei dieser Art der Ätzung noch nicht zu sehen waren, ebenso wenig natürlich überhaupt nicht an die Oberfläche tretende.

Sämtliche 18 Kristalle von Vlotho, die trotz Erhitzung und Umwandlung ganz sprungfrei geblieben waren, erwiesen sich jetzt als Schweizer Zwillinge und ihre (11 $\bar{2}$ 1) Flächen wurden z. T. von den Zwillingsgrenzen überquert.

Die 29 Kristalle von Marmarosch, die unter 40 nach Verteilung ihrer Flächen (11 $\bar{2}$ 1) nach Ätzung als nicht verzwillingt befunden waren (es wurden an ihnen 29 Flächen (11 $\bar{2}$ 1) beobachtet), waren nach der Erhitzung in 40 Stücke zersprungen (abgesehen von sehr kleinen Splittern); unter diesen waren nach der zweiten Ätzung 35 Zwillinge, einfach erschien nur 1 nicht zersprungener Kristall und 4 kleinere Bruchstücke¹). Von den 29 Flächen (11 $\bar{2}$ 1) wurden 10 von den hier sehr scharfen Zwillingsgrenzen überquert.

Die etwas größeren Kristalle von Kongsberg, die nach der Erhitzung z. T. viele Sprünge nach dem Rhomboeder bekommen hatten, waren nun sämtlich verzwillingt. Einer, der nur ein sehr kleines Stück auf (10 $\bar{1}$ 1) in Zwillingsstellung zeigte, wurde nach (10 $\bar{1}$ 0) etwas abgeschliffen und noch stärker geätzt, wobei denn auch hier ein größeres Zwillingsfeld zum Vorschein kam. 19 Flächen (11 $\bar{2}$ 1) wurden von Zwillingsgrenzen überquert.

Die 37 Kristalle von ?Vlotho waren nach der Erhitzung in ihrem oberen, klaren Teil ganz sprungfrei und alle verzwillingt. Von ihren 117 Flächen (11 $\bar{2}$ 1) wurden nicht weniger als 69 von den Zwillingsgrenzen überquert. Die besonderen Verhältnisse, die hier nach der Umwandlung beobachtet wurden, sollen später näher erörtert werden.

Die Grenzen verliefen auf diesen künstlich verzwilligten Kristallen (namentlich denen von Marmarosch) sehr kompliziert.

Nach diesen Versuchen kann man wohl annehmen, daß man auf eine Temperatur unter 573° schließen darf, wenn man unter den Kristallen eines Vorkommens einen merklichen Prozentsatz von nicht nach (10 $\bar{1}$ 0) verzwilligten antrifft, daß ferner unter der Voraussetzung (die durch die folgenden Untersuchungen durchaus bestätigt wird), daß die gewöhnlichen, den Drehungssinn verratenden Trapez- und Parallelogrammflächen nur rechts bzw. links in der Zone [10 $\bar{1}$ 0 : 01 $\bar{1}$ 1] bzw. [10 $\bar{1}$ 0 : 1 $\bar{1}$ 01] auftreten, der Satz gilt, daß, wenn die »Schweizer Grenze«²) diese Flächen nicht überquert, der Quarz als trigonaler (α -) Quarz gewachsen ist.

1) Siehe Anmerkung 2 auf S. 452.

2) So sollen im folgenden der Kürze halber die Grenzen der Zwillinge nach (10 $\bar{1}$ 0) genannt werden.

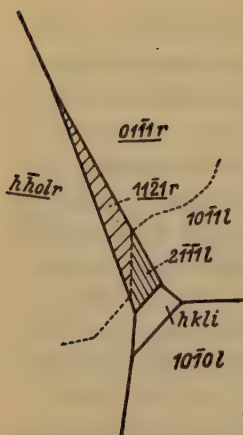


Fig. 1. Bergkristall Serro, Minas Geraes, Brasilien. Zwillling von rechtem und linkem Kristall nach $(10\bar{1}0)$. Federstreifung auf der gemeinsamen Parallelogrammfläche. Die gestrichelten Zwillingsgrenzen sind am Kristall nicht sichtbar.

Wachstums hier aufgetreten sein wird, da sie ja für Quarz überhaupt typisch ist.

Das gilt aber nur für die Schweizer Grenze zweier gleichdrehender Kristalle, nicht für den Fall, daß ein rechter und ein linker Quarz nach dem Schweizer Gesetz verbunden sind. Im letzteren Falle liegen die Flächen $(11\bar{2}1)$ und $(2\bar{1}11)$ einander parallel, ebenso $(2\bar{1}11)$ und $(11\bar{2}1)$, die Flächen der Trapezoeder symmetrisch rechts und links unterhalb (oder seltenere oberhalb) der gemeinsamen Parallelogrammfläche, über welche die Grenze der beiden Individuen auch in dem Falle verlaufen kann, daß sie als trigonale Quarze gewachsen sind. In einem mir von Herrn V. M. Goldschmidt gezeigten brasilianischen Kristall ist das tatsächlich der Fall und daß dies hier nicht etwa Entstehung oberhalb 573° anzeigt, also die Zwillingsgrenze nicht etwa sekundär ist, ergibt sich zugleich daraus, daß die Grenze durch den Verlauf der bekannten Streifung auf der Parallelogrammfläche bezeichnet wird (die hier also eine Federstreifung wird, Fig. 1), die nicht erst nach Beendigung des

Die folgenden Untersuchungen betreffen zunächst sog. Bergkristalle, von denen solche namentlich vom Tavetsch zwar schon früher¹⁾ in einer ziemlich großen Zahl von Kristallen mit den gewöhnlichen Trapez- und Parallelogrammflächen aus der Zone $[10\bar{1}0 : 01\bar{1}1]$ usw. als zweifellos trigonal kristallisiert nachgewiesen werden konnten, die aber eben deshalb sich auch zu dem Nachweis eigneten, daß es u. U. möglich ist, auch dann darauf zu schließen, wenn sie zwar jene charakteristischen Flächen nicht tragen, aber den Nachweis gestatten, daß die auf den Flächen $(10\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}1)$ (evtl. auch $(10\bar{1}0)$ sichtbaren oder durch Ätzung sichtbar gemachten Grenzen, wenn auch nur zum Teil, zusammenfallen mit den Grenzen von Feldern gleicher (während des Wachstums entstandener) Oberflächenzeichnung oder zu ihnen sonst offenbar in Beziehung stehen (Fig. 2a—e).

1) Ctbl. Min. 1921, 609.

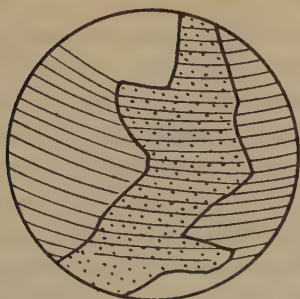


Fig. 2a.

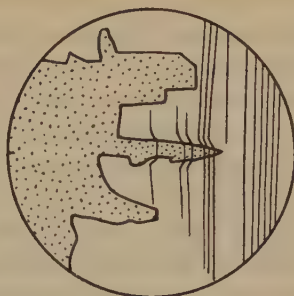


Fig. 2b.

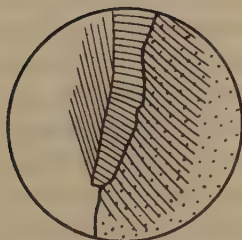


Fig. 2c.

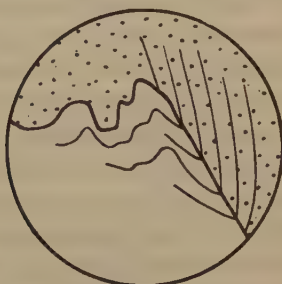


Fig. 2d.

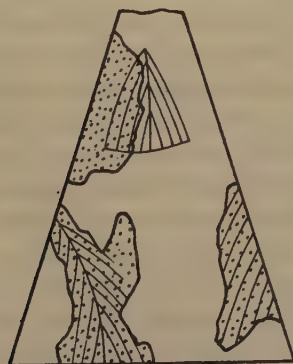


Fig. 2e.

Fig. 2a—e. Bergkristalle vom Tavetsch. Flächenzeichnung und Schweizer Grenze auf $(10\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}1)$. Die Zwillingssteile sind durch Punktierung, ihre Grenzen durch stärkere Linien hervorgehoben.

Unter diesem Gesichtspunkt sind dann, z. T. auch von neuem, untersucht bergkristallähnliche Quarze aus den Drusenräumen granitischer und verwandter älterer und auch jüngerer Gesteine und im Anschluß daran auch solche, die als direkte Fortwachungen schrittgranitischer Quarze zu betrachten sind, für welche bisher von manchen, ohne zwingende Begründung, eine Entstehung als hexagonaler Quarz angenommen wurde.

Daran schließt sich die Untersuchung der Quarze aus Drusenräumen einiger effusiver Gesteine, soweit sie nicht amethystartigen Bau haben.

Geätzt wurde fast stets mit kalter Flußsäure von etwa 40% *HF*. Kristalle mit sehr feinen, in der Oberfläche selbst sitzenden Trübungen sind nicht brauchbar; letztere veranlassen beim Ätzen die Entstehung von Löchern in der Oberfläche, deren regellose Verteilung und Form die Erkennung der Zwillingsgrenzen und des Schimmers der Ätzflächen verhindert. Nach 1—1½stündigem Ätzen sind die Zwillingsgrenzen auf den natürlichen Flächen von (10 $\bar{1}$ 1) nur eben, auf (01 $\bar{1}$ 1) schon gut erkennbar, gar nicht auf (10 $\bar{1}$ 0)¹⁾; zur Untersuchung von Flächen dieser Lage benutzt man am besten matte angeschliffene Flächen. Da i. A. nicht dünne Platten sondern ganze Kristalle geätzt wurden, es auch auf die Form der Ätzfiguren selbst nicht ankam, sondern auf ihren Unterschied, wurde nicht im durchfallenden und i. A. auch nicht mit senkrecht auffallendem Licht (Opak-Illuminator) beobachtet, sondern der Schimmer im schräg reflektierten Licht.

Die zur Ätzung verwendeten Kristalle sind womöglich verschiedenen Stufen desselben Vorkommens entnommen, so daß sie also mit einiger Sicherheit die Maximaltemperatur nicht nur einer einzelnen, sondern verschiedener Stellen des Vorkommens anzeigen können: die Temperatur einer Stelle wird auch während des Kristallwachstums wahrscheinlich Schwankungen unterliegen, wenn also trotzdem an allen untersuchten Quarzen desselben Vorkommens Überschreitung der Umwandlungstemperatur nicht nachzuweisen ist, muß man schließen, daß die mittlere Temperatur sogar erheblich unter 573° geblieben ist.

Bergkristalle.

Tavetsch. Von diesen Kristallen wurden jetzt noch 32 geätzt und von den schon früher behandelten noch 40 auf den Zusammenhang ihrer Zwillingsgrenzen mit den Grenzen der Felder verschiedener Oberflächen-

1) Für konzentrierte *HF* ist das Verhältnis der Lösungsgeschwindigkeiten 0001 : 01 $\bar{1}$ 1 : 10 $\bar{1}$ 1 : 10 $\bar{1}$ 0 = 0,46 : 0,11 : 0,028 : 0,003 nach Rosenbusch-Festschr. 1906, S. 113.

zeichnung (Vizinalflächen, Kombinationsstreifung, Knickungen usw.) untersucht. In erster Linie ergab sich, daß unter den 32 neu geätzten nicht ein einziger nicht nach $(10\bar{1}0)$ verzwillingter war, auch nicht unter denen, die nach der Verteilung von Trapez- und Parallelogrammflächen einfach schienen. Dabei verlaufen die Grenzen der Ätzfelder meist sehr kompliziert. Streifungen, die einen Aufbau aus Anwachszone n entgegen gesetzter Drehung andeuten würden, wurden nicht beobachtet.

An 58 Trapez- und Parallelogrammflächen konnte, wie früher, festgestellt werden, daß diese (z. T. bis 1 cm^2 großen) Flächen von den Zwillingsgrenzen nicht überquert werden, daß sich dagegen ihre Ausdehnung und Verlauf mit größter Genauigkeit nach den Zwillingsgrenzen richtet; die Überschreitung der »Schweizer Grenze« ist ihnen verboten. Es liegt darin zugleich eine so gute Bestätigung der alten »Regel«¹⁾, daß jene durch eine gewisse Flächenbeschaffenheit ausgezeichneten Flächen aus der Zone $[10\bar{1}0 : 01\bar{1}1]$ usw. nur rechts unterhalb $(10\bar{1}1)$ (selten links oberhalb) auftreten (bei rechten Kristallen), daß sie sich geradezu zu einem »Gesetz« erhebt, das allerdings vielleicht immer nur für ein bestimmtes Vorkommen oder eine Art von Vorkommen gelten mag. Zur Erläuterung der Mannigfaltigkeit, in der sich dieses zeigt, mögen folgende Figuren 3—10 dienen.

An großen Kristallen vom St. Gotthard, Felli-Tal u. a., deren Habitus z. T. durch steile horizontal stark gestreifte Rhomboeder bestimmt wurde, konnte man an den schon ohne künstliche Ätzung deutlichen Grenzen feststellen, daß die horizontale Streifung beiderseits derselben verschieden fein ist, in ihrer unmittelbaren Nähe auch eine kräftige Umbiegung erfährt, woraus zu schließen, daß die Grenze schon während des Wachstums vorhanden war, denn man kann doch nicht annehmen, daß die allgemein verbreitete Horizontalstreifung auf $(10\bar{1}0)$ und steilen Rhomboederflächen selbst erst durch spätere natürliche Ätzung entstanden sei, zumal sie ja auch an vielen Kristallen vorhanden ist, die nach der künstlichen Ätzung als Zwillinge sich erweisen, aber vorher nichts davon verraten. Auch ist ja nicht an jeder Stelle eine Beziehung zwischen Schweizer Grenze und Oberflächenzeichnung erkennbar (Fig. 2e).

Ähnliches gilt von den stumpfen ein- und ausspringenden Ecken und Kanten auf $(10\bar{1}0)$, die öfter ohne weiteres als Zwillingsgrenzen in Anspruch genommen werden, was meiner Erfahrung nach nicht zulässig ist. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man ihren Verlauf bis zu jenen Stellen verfolgt, wo die durch Ätzung sicher erkannten Schweizer

1) G. Rose, Abhdl. Berl. Akad. 1844, 217—274.

Grenzen auf $(10\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}1)$ an die Kante zur Säule oder zu steilen Rhomboedern herantritt. Ähnliche Erfahrungen wurden auch an Kristallen anderer alpinen Vorkommen gemacht (Obergestelen, Galenstock).

Von nicht-alpinen bergkristallartigen Vorkommen standen mir nur wenige zur Verfügung. An einem großen Kristall vom Snowdon (Wales) waren 3 benachbarte Ecken von Trapez- und Parallelogrammflächen abgestumpft und die natürlichen Schweizer Grenzen auf $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}0)$ gut zu erkennen; sie vermeiden demonstrativ die Überquerung der Trapez- und Parallelogrammflächen (Fig. 3). Von kleineren Kristallen vom Snowdon wurden 8 untersucht, nur einer davon war nach Maßgabe der Ätzung nicht nach $(10\bar{1}0)$ verzwillingt, die andern 7 bestätigen diesen Hinweis auf $t < 573^\circ$ durch 23 Flächen der bekannten Art, von denen keine durch die Zwillingsgrenzen überquert wird.



Fig. 3.

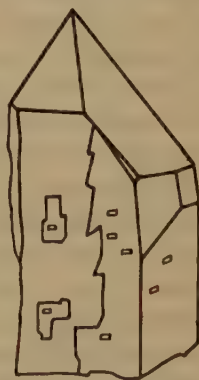


Fig. 4.

Fig. 3. Snowdon, Wales. Zwei spitz zulaufende Flächen $(11\bar{2}1)$ finden an den Zwillingsgrenzen auf $(10\bar{1}1)$ ihr Ende.

Fig. 4. Minas Geraes. Linker Kristall. Die Zwillingsgrenze auf $(10\bar{1}0)$ (mit natürlichen Ätzgrübchen) bezeichnet das Ende der Parallelogrammfläche.

Dasselbe gilt von einem großen losen Kristall von »Ägypten«, bei dem die natürlichen Grenzen von einer oberen und einer unteren Fläche $(11\bar{2}1)$ entfernt bleiben und von einem bergkristallartigen Quarz von Minas Geraes, ebenfalls mit natürlichen Grenzen (Fig. 4).

Bei allen untersuchten bergkristallartigen Quarzen bestätigt sich also das frühere Ergebnis: $t < 573^\circ$.

Kristalle aus Drusen miarolitischer saurer Tiefen- und Ergußgesteine.

Aus schlesischen Vorkommen von Striegau, Hirschberg, Warmbrunn und Lomnitz wurden 22 Kristalle mit Trapez- und Parallelogrammflächen untersucht, einige lose, andere mit den gewöhnlichen Begleitern: weißer Orthoklas, Albit (Zwillinge z. T. nach $[010]$, z. T. nach (010) , letztere vielfach in kleinen klaren Kristallen Orthoklas überwachsend), Chabasit, Stilbit, zuweilen Epidot, etwas heller Glimmer und blauer Flußspat. Die Quarze größtenteils sog. Morione. Zur Untersuchung wurden nur die kleinsten Kristalle (wenige Millimeter) geopfert; ein loser großer von Striegau ließ die Zwillingsgrenzen auf einem steilen Rhomboeder, dagegen nicht auf $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}0)$ erkennen; sie setzen nirgend über die großen Trapez- usw. Flächen fort. Ähnlich ein Kristall von Warmbrunn (Fig. 5).

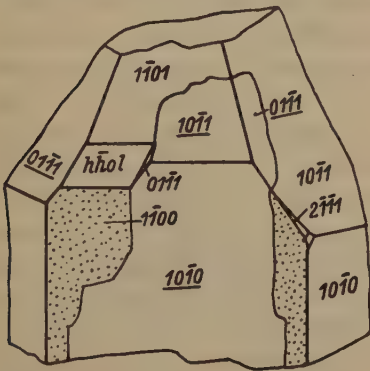


Fig. 5.

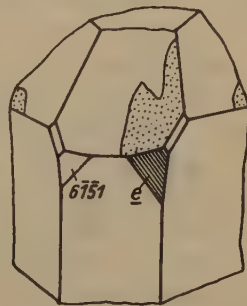


Fig. 6.

Fig. 5. Warmbrunn, Schlesien. Linker Bergkristall. Natürliche Grenzen auf $(10\bar{1}0)$ finden ihre Fortsetzung auf $(10\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}1)$ in äußerst feinen Linien unter Abschneiden der Fläche eines steileren negativen Rhomboeders und einer Parallelogrammfläche.

Fig. 6. Fuchsberge b. Striegau. Geätzt. Die mit e bezeichnete Fläche gehört einem Zwillingsstück an und ist im Gegensatz zu $(61\bar{5}1)$ stark gestreift, nicht meßbar.

An den kleinen Kristallen sind im ganzen 45 Trapez- und Parallelogrammflächen beobachtet und danach die meisten schon als Schweizer Zwillinge zu erkennen, nur ein Kristall von Striegau erschien nach der Flächenverteilung als Parallelverwachsung von rechtem und linkem Kristall (Fig. 6), indessen ergab die Messung und Ätzung alsbald, daß nur die eine Trapezfläche eine positive (linke) war, nämlich $(61\bar{5}1)$, während die zweite (e) einem nach $(10\bar{1}0)$ verzwilligten Teil angehört.

Sie liegt in der Zone $[10\bar{1}0:1\bar{1}01]$, ist aber von ganz anderer Flächenbeschaffenheit, wegen feiner intensiver Streifung nach jener Zone nicht meßbar (Lichtband von $15\text{--}26^\circ$ Neigung zu $(10\bar{1}0)$), es ist also ein negatives rechtes Trapezoeder.

Unter den kleineren Kristallen war nach Maßgabe der Ätzung nur ein sehr kleiner Kristall einfach. Die Flächen $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$ und meist auch $(10\bar{1}0)$ sind meist frei von Oberflächenzeichnung, so daß die Zwillingsgrenze von $(10\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}1)$ nur einmal auf $(10\bar{1}0)$ verfolgt werden, und zur Erkennung, ob trigonal oder hexagonal gewachsener Quarz vorlag, nur die Lage der Schweizer Grenze zu den Trapez- usw. Flächen benutzt werden konnte. Sie bestätigte überall die frühere Erfahrung $t < 573^\circ$.

Streifen, die auf enantiomorphe Anwachszonen (Schichten nach dem sog. brasilianer Gesetz) hinweisen, waren nur an größeren Kristallen eben angedeutet und konnten nicht näher verfolgt werden (über einen an solchen Streifen reicheren Kristall wird später berichtet). Deutlichere Spuren sind aber an Kristallen aus Quarzgängen im Granit von Jaerischau vorhanden, die im übrigen (es wurden nur kleine Kristalle davon geätzt) z. T. einfach sind, z. T. Zwillinge, bei denen der Verlauf der Grenzen auch auf $t < 573^\circ$ weist. An einigen größeren Kristallen (11 cm), die zwar keine Trapez- usw. Flächen tragen, ergibt sich trotzdem $t < 573^\circ$ daraus, daß die Oberflächenzeichnung an den (natürlichen) Schweizer Grenzen auf $(10\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}1)$ in charakteristischer Weise sich ändert. Die Felder von $(10\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}\bar{1})$ tragen scharf gezeichnete Infeln von hohem Relief, die von $(01\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}\bar{1})$ eine flache weitbogige Zeichnung. Die Zwillingsgrenzen sind im übrigen durch einen sehr zarten Hauch auf $(01\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}\bar{1})$ angedeutet. Daß dieser wirklich nur diesen, nicht aber $(10\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}\bar{1})$ zukommt, ergibt sich aus dem bekannten Zusammenstoß der 4 Felder in demselben Punkt ihrer Polkante. Fast dasselbe zeigt übrigens ein großer Rauchquarz von Striegau.

Wenn man von kleinen Bruchstücken absieht, waren auch hier alle geätzten Kristalle verzwillingt nach $(10\bar{1}0)$, fast stets mit sehr unregelmäßigen Grenzen und obwohl ein Teil dieser Kristalle aus dem Orthoklas herausgewachsen und Fortsetzungen der schriftgranitischen Wandungen der Druse zu sein schienen (so namentlich Kristalle von Hirschberg und Lomnitz), muß man aus der Lage der Zwillingsgrenze zu den Trapez- usw. Flächen schließen, daß auch hier $t < 573^\circ$ war.

Wurmberg b. Braunlage i. Harz. Von 5 Stufen wurden 25 kleine Kristalle geätzt. Ganz ähnlich wie bei Striegau sind sie z. T. auf Kluftwänden von mehreren Dezimeter Größe, z. T. in kleinen Drusenräumen

gewöhnlichen miarolitischen Granits aufgewachsen. Begleiter sind wieder Orthoklas mit Albitüberzug, z. T. in schönen klaren, nach $[001]$ kurz-säuligen Zwillingen nach (010) , z. T. weißliche Zwillinge nach $[010]$. Quarz und Albit scheinen gleichalterig, auf beiden sind zahlreiche Epidotnadelchen aufgewachsen, stellenweise tritt hinzu wieder viel braungelber Chabasit (jünger als Epidot), Stilbit in gelben Garben, Biotit und reichlicher Eisenglanz, hie und da schöne Kristalle von blauem Flußspat der Form (001) , (111) (z. T. mit Epidot bespickt). Nur auf einer, durch die Anwesenheit von Turmalin gekennzeichneten Stufe wird das Gestein pegmatitisch.

Die Quarze sind dunkel, rauchquarzartig, kurz säulenförmig; außer $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$, $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}1)$ und den gewöhnlichen Trapezflächen unterhalb $(11\bar{2}1)$ wurden auch oberhalb derselben gelegene beobachtet. An dem in Fig. 7 abgebildeten Kristall ist sie bestimmt als $(7\bar{1}66)$ (gem. $1100:7\bar{1}66 = 60^\circ 8'$, ber. $60^\circ 20'$). Alles weist auf $t < 573^\circ$.

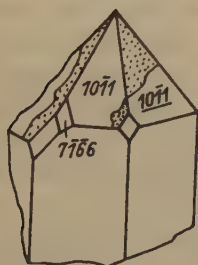


Fig. 7.

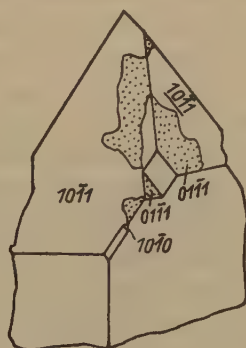


Fig. 8.

Fig. 7. Wurmberg b. Braunlage i. H. Geätzt, linker Kristall mit $(7\bar{1}66)$, Zwilling nach $(10\bar{1}0)$. (Die punktierten Teile bezeichnen, wie im folgenden, das negative Rhomboeder $(01\bar{1}1)$.)

Fig. 8. Wurmberg b. Br. Geätzt. Zwilling nach $(10\bar{1}0)$, Unterbrechung der Parallelogrammfläche durch Zwillingssteile.

Von Harzburg konnte nur eine Druse mit kleinen löcherigen und unvollkommen ausgebildeten Kristallen untersucht werden, die mit weißem Albit auf grobkörnigem Gemenge von Albit und Quarz aufgewachsen waren. An 2 Kristallen mit relativ großen $(11\bar{2}1)$ gingen die komplizierten Feldergrenzen nicht über $(11\bar{2}1)$ hinweg.

Von ganz anderem Habitus sind lose, etwas trübe, von Prehnit begleitete Quarze von H.; herrschend sind steile Rhomboeder, am Ende große (10 $\bar{1}$ 1), kleine (01 $\bar{1}$ 1) in regelmäßigem Wechsel, (11 $\bar{2}$ 1) nur selten und klein. Die Zwillingsgrenzen auf (10 $\bar{1}$ 1) und (01 $\bar{1}$ 1) werden beim Ätzen nicht immer deutlich, indessen war in 3 Fällen ersichtlich, daß die komplizierten Schweizer Grenzen die (11 $\bar{2}$ 1) nicht überqueren.

Epprechtsstein i. Fichtelgebirge. Es wurden 10 kleine Quarze untersucht, die zusammen mit größeren Rauchquarzen auf grobkörnigem Granit aufgewachsen waren. Begleiter sind Albit, etwas schwarzer Turmalin und auf Kluftflächen Wad. Sämtliche Kristalle, mit Ausnahme eines besonders kleinen, waren Schweizer Zwillinge mit recht komplizierten und scharfen Grenzen. Nach ihrem Verlauf zu 18 Flächen von Trapezodern und Parallelogrammflächen war auch hier $t < 573^\circ$.

Baveno. Für Kristalle von diesem Fundort ist schon früher (l. c.) berichtet, daß sie zweifellos unterhalb 573° entstanden sind. Untersuchungen an drei weiteren kleinen Drusen haben dies bestätigt.

Elba. Die geätzten 23 Kristalle stammen von 7 Stufen, alle von S. Piero in Campo. Sie sind nur 1—3 mm groß, Begleiter Orthoklas (z. T. von Adularhabitus), garbenförmig aggregierter Albit, gelegentlich schwarzer Turmalin (auch auf und in Quarz), dunkler Glimmer, selten Beryll. Die Wände der Drusen gelegentlich pegmatitisch-grobkörnig, allerdings ohne scharfe Grenzen zum normalen Biotitgranit. Bemerkenswert ist, daß die Quarze z. T. als Fortwachsungen schriftgranitischer Durchwachsungen mit Orthoklas erscheinen. Aus einem solchen Orthoklas ragten 20 Quarzkristalle heraus, alle untereinander parallel orientiert, alle taflig nach derselben Fläche (10 $\bar{1}$ 0), die (nur sehr ungefähr) mit einer Fläche (010) des Orthoklases parallel liegt, alle von demselben Drehungssinn, was der früheren Beobachtung entspricht, daß Verwachsungen von Rechts- mit Linksquarz hier selten sind. Solche Quarze sind wohl alle aus demselben Keim entstanden, dessen Entwicklung zum normalen Kristall gestört wurde, solange der Orthoklas auch einen Teil des zur Verfügung stehenden Raumes beanspruchte¹⁾.

Die Quarze sind wasserhell, seltener rauchfarbig. Die Ätzung ergab neben sehr komplizierten Zwillingsgrenzen öfter auch fast gradlinige, wenn auch nicht rationale; sämtliche Kristalle waren Schweizer Zwillinge, enantiomorphe Anwachsschichten wurden nicht beobachtet. Der Verlauf der Zwillingsgrenzen auf (10 $\bar{1}$ 1) und (01 $\bar{1}$ 1) wurde gegenüber 60 Tra-

1) Eine Gesetzmäßigkeit in der Verwachsung von Quarz und Orthoklas konnte nicht nachgewiesen werden; ebenso nicht eine der verschiedenen von Fersmann (diese Z. 69, 77. 1928) angenommenen halb regelmäßigen Stellungen.

pez- und Parallelogrammflächen festgestellt. Sie schneiden die letzteren nicht nur in ihren Kanten zu $(10\bar{1}1)$ und $01\bar{1}1$ ab, sondern begrenzen auch durch ihre durch die Oberflächenzeichnung erkennbare Fortsetzung auf $(10\bar{1}0)$ die Ausdehnung der z. T. großen Trapezflächen. In den Fig. 9 und 10 erkennt man die Beeinflussung des Wachstums durch den (also nicht durch Zustandsänderung bewirkten) Verlauf der Schweizer Grenzen.

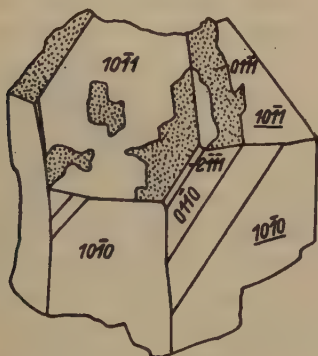


Fig. 9.



Fig. 10.

Fig. 9. Elba. Bergkristall aus schriftgranitischem Orthoklas herausgewachsen, geätzt. Zwillings linker. Parallelogramm und Trapezfläche des Zwillingssteiles rechts oben werden durch die Säulenfläche $(01\bar{1}0)$ des Hauptteils getrennt; ebenso die (keilförmig verlaufende) Parallelogrammfläche des Hauptteils (links oben) von ihren zugehörigen Trapezflächen durch Zwillingsteil.

Fig. 10. Elba. Geätzt. Zwillings zweier rechter. Der Ausdehnung einer großen Trapezfläche wird durch Zwillingsgrenze Einhalt geboten. Grenze auf $(10\bar{1}0)$, wie gewöhnlich, nicht deutlich.

Mursinsk am Ural. Es lagen nur wenige morionartige Kristalle vor, die mit kammartig gruppiertem Albit und etwas Muskovit in den Drusen von anscheinend pegmatitischem Granit sitzen. Diese Kriställchen zeigen zwar weder Trapez- noch Parallelogrammflächen, indessen war auf natürlich wie künstlich geätzten Flächen zu sehen, daß die Schweizer Grenzen auf $(10\bar{1}1)$ und $01\bar{1}1$ mit Knicklinien und Streifungen auf ihnen in Beziehung stehen, daß sie also beim Wachstum entstanden sind.

Auch ein großer Kristall von Jekaterinenburg mit natürlichen Schweizer Grenzen auf $(10\bar{1}1)$ und $01\bar{1}1$ zeigte die starke Beeinflussung der Oberflächenzeichnung durch sie. Die Grenze ist durch eine sehr flache Böschung bezeichnet (Fig. 11 u. 12).

Perth, Canada. Hier sind aus fleischrotem, von Albit überzogenen schriftgranitischem Feldspat Rauchquarze herausgewachsen. An drei solchen nach dem Schweizer Gesetz verzwilligten Kristallen konnten auch 4 Parallelogramm- und Trapezflächen beobachtet und festgestellt werden, daß sie von Zwillingsgrenzen nicht überquert werden und also unterhalb 573° gewachsen sind.

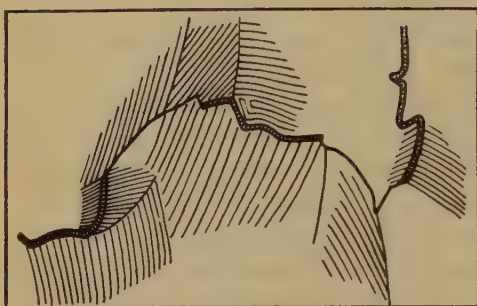


Fig. 11.



Fig. 12.

Fig. 11. Jekaterinenburg. Bergkristall. Die Flächenzeichnung auf $(10\bar{1}1)$ bzw. $(04\bar{1}1)$ ist beiderseits der Schweizer Grenze verschieden, die Grenze selbst meist durch eine flache Böschung (Doppellinie) bezeichnet.

Fig. 12. Wie Fig. 11. Der vertikale Strich bezeichnet die Polkante der scheinbaren »Grundpyramide«, um welche die anliegenden Flächen in die Zeichnungsebene umgeklappt gedacht sind.

I. H. L. Vogt¹⁾ ist der Meinung, daß der Quarz der Schriftgranite ursprünglich aus hexagonalem Quarz bestand (nach Mügge, Wright, Fersmann«, wobei letzterer aber nach V. die seltenen frei hervorspringenden Quarzköpfe ausnimmt). Das ist, soweit Verf. in Frage kommt, ein Mißverständnis. Im N. Jb. Min. 1907, Festband S. 195, (Anmerk. 1) wurde nur mitgeteilt, daß Quarzplättchen nach (0001) aus Schriftgraniten sämtlich Zwillinge nach dem Schweizer (nicht nach dem Brasilianer) Gesetz waren. Das ist mit der Annahme, daß für diese Quarze $t > 573^{\circ}$ war, zwar durchaus verträglich, ebenso aber auch mit $t < 573^{\circ}$. Auch von Wright ist kein Beweis für $t > 573^{\circ}$ geliefert. Im Ctbl. Min. 1922, 593 wurde dann ausdrücklich hervorgehoben, daß von aufgewachsenen Quarzen bisher nur die im Liparit vom Glade Creek sicher als oberhalb 573° entstanden gelten können.

1) I. H. L. Vogt, Skr. Vidensk. Ak. Oslo 1931, Nr. 1, 78, auch Z. geol. Ges. 83, 193. 1931, namentlich S. 210.

Zu den Vorkommen in miarolitischen Gesteinen muß man wohl auch die Quarze rechnen, die in den sog. Sanidiniten der Lagoa do Fogo auf S. Miguel (Azoren) zusammen mit Feldspat wenig Biotit, Titanit usw. aufgewachsen sind¹⁾. Die Kristalle sind streifig nach den ($h0\bar{h}l$), und es konnten nur 3 Sextanten an 2 Kristallen gemessen werden. Es wurden gefunden 4mal (3032), 3mal (3031) (vorherrschend), 4mal (4011) und 3mal (4010); zwei der Sextanten waren benachbart, indessen war das Vorzeichen der Rhomboeder zweifelhaft. (3032) ist dieselbe sonst am Quarz relativ seltene Form, die auch Iddings und Penfield an den Kristallen vom Glade Creek (neben 4010) herrschend fanden. Da die Sanidinite rezente Auswürflinge sind, ist eine Entstehung bei hoher Temperatur²⁾ anzunehmen und also auch nach dem Habitus, eine Temperatur $> 573^\circ$ nicht unwahrscheinlich. Osann³⁾ beobachtete an diesen Quarzen auch Parallelogramm- und Trapezflächen, unter letzteren auch die Form (3122), und zwar kommt letztere neben positiven linken Trapezflächen der gewöhnlichen Art als negative rechte vor. Das ist ebenfalls dieselbe Form, die auch Iddings und Penfield an dem von ihnen abgebildeten linken Kristall vom Glade Creek vermerken (allerdings als hexagonales Trapezoeeder und ohne die gewöhnlichen linken). Leider waren an den mir aus der Heidelberger Sammlung bereitwillig übersandten Kristallen keine Trapezflächen vorhanden, so daß eine Entscheidung durch Beobachtung des Verlaufs der Zwillingsgrenzen zu den Trapezoeederflächen nicht möglich war.

Auch in dem vom Verf.⁴⁾ beschriebenen Natronliparit (Comendit) vom Naiwasha-See (Ost-Afrika) wurden zu einer Zeit, wo man von der α — β -Umwandlung des Quarzes noch nichts wußte, kleine Quarze beobachtet, die in kleinen Drusenräumen dieses glasreichen Gesteins aufgewachsen waren, mit den Formen (4011) \cdot ($h0\bar{h}l$) \cdot (4010). Eine erneute Untersuchung, zu der Hr. Gürich das fragliche Gestein aus der Hamburger Sammlung zur Verfügung stellte, ergab folgendes.

Die etwa 0,5—1 mm großen Kriställchen haben durchaus hexagonalen, nicht trigonalen Habitus. An 10 Kristallen, von denen allerdings, da sie meist auch seitlich mit dem Gestein verwachsen waren, nur je 2 oder 3 Sextanten gemessen werden konnten (im ganzen 10mal), herrscht stets (2021) über (4011) und über kleine streifige (4010) und ($h0\bar{h}l$). Auch ungefähr die gleiche Zahl nur beobachteter, nicht gemessener

1) O. Mügge, N. Jb. Min. 1883 II, 192.

2) Sie führen zahlreiche Flüssigkeitseinschlüsse von der Form des Wirtes mit kleinen isotropen Würfelchen, die beim Erwärmen keine merkliche Änderung erfahren. 3) Osann, N. Jb. Min. 1883 I, 123. 4) O. Mügge, N. Jb. Min. 4, 585. 1886.

Kristalle hatten alle diesen Habitus. Das sind jene am trigonalen Quarz ungewöhnlichen Formen, die auch Hautefeuille¹⁾ an den von ihm bei Temperaturen zwischen 850 und 900° dargestellten Quarzen »à pointements aigus« beobachtete. Auch hier ist also eine Entstehung oberhalb 573° nicht unwahrscheinlich (auch nach der Paragenese). Leider fehlen auch hier (auch nach mikroskopischer Untersuchung) Pyramiden zweiter Stellung und Trapezoeder durchaus, auch sind die Kriställchen für die Ätzung zu klein, da sich die Säure von den seitlichen unregelmäßigen Anwachsflächen schnell so tief einfrisst, daß sie in kleine Körnchen zerfallen, ehe eine deutliche Ätzung auf den größeren Flächen (2021) erzielt wird. Nur auf einer Fläche (1011) war eine Schweizer Grenze deutlich zu erkennen. Der strenge Beweis für $t > 573^\circ$ ist also nicht zu führen.

Auf den Wandungen von Lithophysen eines perlitischen Felsitporphyrs, die durchaus den von Iddings²⁾ von der Obsidian Cliff im Yellowstone Park geschilderten gleichen, kommen am Splitterteich³⁾ Quarze vor, allerdings nur mit etwas Eisenglanz, ohne die auf eine hohe Bildungstemperatur hinweisenden Begleiter Fayalit, Tridymit usw. Die Quarze ähneln auch im Habitus (1010, 1011, 0111, ohne Trapez- und Parallelogrammflächen) durchaus den hydrothermalen Bildungen von Erzgängen. Die Ätzung von etwa 20 Kriställchen ergab, daß sie alle Schweizer Zwillinge waren. Nur in wenigen Fällen waren auf (1011) auch enantiomorphe Anwachsschichten durch Streifen nach (1011) angedeutet. Die Schweizer Grenzen waren nicht sehr kompliziert, verliefen zuweilen annähernd nach den Polkanten der scheinbaren hexagonalen Pyramide. Die Kristalle sind kaum pneumatolytischen Ursprungs, vielleicht handelt es sich um Umbildungen solcher in einer späteren Phase des Gesteins.

Dasselbe gilt wohl von den ganz ähnlichen Quarzen, die gewöhnlich die Innenwand der hohlen Kugeln anderer thüringischer Quarzporphyre bekleiden.

In diesen niederen Temperaturbereich scheinen auch die Quarze vom Vesuv (»Somma«) zu gehören, von denen unsere Sammlung eine Stufe Sartorius v. Waltershausen verdankt.

Von den gewöhnlichen Vesuv-Laven weicht das Muttergestein ganz ab; es ist hellgraugelb, unter den Einsprenglingen fällt Biotit am meisten auf, dann saurer Plagioklas in knäuligen Aggregaten. Die Grundmasse ist frei von Glas, zeigt ein Gitterwerk von Feldspatleistchen (trüb, ?Ortho-

1) Hautefeuille, C. r. 86, 1133. 1878.

2) Iddings, Am. J. Sci. 33, 36. 1887 u. Ann. Rep. U. S. Geol. Surv. 7. 1888.

3) Wahrscheinlich Thüringen, gesammelt von v. Seebach; bei Rosenbusch u. Zirkel ist der Fundort nicht erwähnt.

klas), Biotit, etwas Apatit, ziemlich viel Zersetzungsprodukte (z. T. Carbonat ohne Spaltrisse und Zwillingslamellen, also vielleicht Aragonit, der nach Scacchi den Quarz fast stets begleiten soll), z. T. anscheinend Serpentin. Das Gestein ähnelt also etwas einem Glimmertrachyt. Es enthält hie und da einschlußartige Klümperchen von körnigem Quarz.

Die Quarze sitzen mit vereinzelt Biotit in kleinen Hohlräumen, deren Wände mit feinkörnigem Quarz mit undeutlichen Kristallflächen und grünlichgelben feinblättrigen Zersetzungsprodukten bekleidet sind. Das Gesteinsstück enthält nur 2 kleine Quarzdrusen, von denen nur die 5 schlecht ausgebildeten Bruchstücke aus der kleineren geätzt wurden. Die 14, etwa 1 cm großen Kristalle der größeren Druse haben durchaus rhomboedrischen Habitus durch regelmäßiges Abwechseln von größeren Flächen ($10\bar{1}1$) und kleineren oder fehlenden ($01\bar{1}1$), statt der Säule herrschen krummflächige steile ($h0\bar{h}l$), Parallelogramm- und Trapezflächen fehlen, ebenso Streifungen, die auf enantiomorphe Anwachs-schichten parallel ($10\bar{1}1$) hinweisen. Letztere wurden aber auf 2 Flächen der positiven Rhomboeder nach dem Ätzen sichtbar, dagegen zeigten sich auch jetzt nirgends Schweizergrenzen.

Alle diese Merkmale deuten auf $t < 573^\circ$. Scacchi nimmt für die von ihm beobachteten Quarze pneumatolytische Entstehung an, mir ist für die vorliegenden hydrothermale wahrscheinlicher. Vielleicht ist der Quarz neben den erwähnten serpentinähnlichen Aggregaten nur ein Zersetzungsprodukt von (völlig verschwundenem) *Ca-Mg*-Silikat der Gesteinsgrundmasse.

Für die hier untersuchten bergkristallartigen Quarze mit Trapez- und Parallelogrammflächen ergibt sich demnach, daß bei ihnen ein strenger Zusammenhang zwischen dem Auftreten solcher Flächen und dem Verlauf der Schweizer Grenze vorhanden ist, indem sie nicht von diesen Grenzen überquert werden. Man wird daraus auf eine Entstehung als trigonaler Quarz schließen können. Das letztere gilt auch für solche Quarze, mit oder ohne Trapezflächen, bei welchen offenbar ein Zusammenhang zwischen Oberflächenzeichnung und Schweizer Grenzen besteht. Dagegen ist es nicht erlaubt, aus der Unabhängigkeit von Schweizer Grenze und Oberflächenzeichnung auf Entstehung als hexagonaler Quarz zu schließen. — Von den untersuchten Quarzen ist nur für die in den Hohlräumen der Comendite vom Naiwascha-See aufgewachsenen nach Habitus und Paragenese eine Entstehung als hexagonaler Quarz wahrscheinlich, ebenso für die aus dem Sanidinit von S. Miguel; ein strenger Beweis dafür ist aber einstweilen nicht zu führen.

Eingegangen den 4. April 1932.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Symmetrie und Raumgruppe des Kernits ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Von J. Garrido, Madrid.

(Mit 3 Textfiguren.)

Der Kernit hat gemäß der chemischen Analyse von Schaller¹⁾ die Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dieser Autor schließt aus der Existenz vollkommener und scheinbar identischer Spaltflächen, die einen Winkel von $71^\circ 8'$ miteinander bilden, daß dieses Mineral rhombisch ist (Winkel $(110) / (1\bar{1}0)$ von $71^\circ 8'$).

Ich konnte mit Hilfe röntgenographischer Methoden feststellen, daß dieser Körper makroskopisch pseudorhombische monokline Symmetrie (C_{2h}) hat, obgleich der Elementarkörper nicht pseudorhombisch ist.

Verwendet wurde ein Kernit von Kern-Country (Kalifornien) in durchsichtigen, farblosen und vollkommen reinen Stücken.

Die beiden von Schaller beobachteten Spaltflächen sind darin gut zu beobachten. Die Richtung ihrer Schnitlinie ist Spalttrichtung. Man erhält leicht feine, in dieser Richtung ausgebildete Nadeln.

Daß die Identität der beiden Spaltflächen nur scheinbar ist, läßt sich durch röntgenographische Methoden nachweisen: Die Braggauflnahmen der beiden Flächen ergeben als Ebenenabstand für die eine $7,41 \text{ \AA}$, für die andere $6,61 \text{ \AA}$. Ebenso sind die Lauebilder (Strahl \perp Fläche) der beiden Flächen verschieden; die beiden Ebenen sind also bestimmt nicht gleichwertig. Die Lauediagramme nach verschiedenen Richtungen zeigen eine holodrische Symmetrie mit einer Symmetrieebene normal zu beiden Flächen (s. z. B. Fig. 1, Diagramm \perp zu einer Spaltebene).

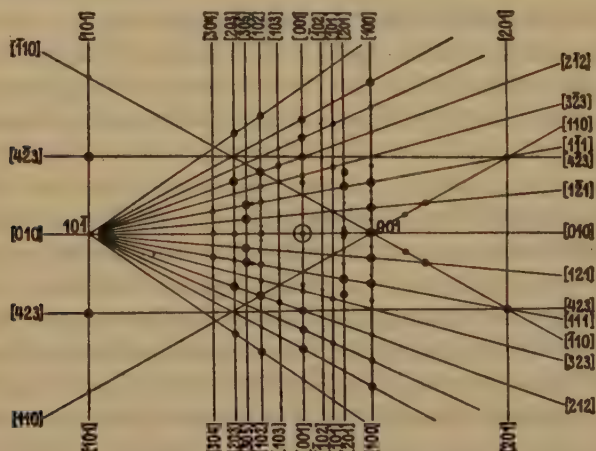


Fig. 1. Lauediagramm nach (100) .

1) The Am. Min. 12, 24—25, 1927.

Da mit Röntgenmethoden nicht zwischen C_2 , C_s , C_{2h} , zu unterscheiden ist, werden auf beiden Flächen Ätzfiguren mittels zehnmütiger Einwirkung von dest. Wasser erzeugt. Sie führen auf die Klasse C_{2h} .

Die beiden Spaltflächen liegen in der Zone [010]. Wir bezeichnen sie vorläufig mit (100) und (001), eine Bezeichnung, die auch bei genauerer Diskussion erhalten bleibt.

Der Winkel β ist $108^\circ 52' \pm 1'$.

Nimmt man für das Studium der Lauediagramme noch eine andere Fläche willkürlich an, doch nicht als (010), so lassen sich die übrigen Reflexe einfach indizieren. Auf Grund des Lauebildes Fig. 1 erhalten wir so für das Achsenverhältnis den Wert $= 0,86 : 1 : 0,77$.

Die Dimensionen a und c sind ähnlich; es scheint also nach dem Studium der Spaltbarkeit und der Bragg- und Lauediagramme eine pseudorhombische Symmetrie vorzuliegen. Der pseudorhombische Charakter verschwindet jedoch vollkommen, wenn man mit Hilfe der Schichtlinienmethode die Dimensionen der Elementarzelle bestimmt. Die Periode [100] ist, wie sich aus den in Fig. 2 wiedergegebenen Schichtlinien-aufnahmen ergibt, etwas mehr als doppelt so groß wie $T_{[001]}$.

Die absoluten Dimensionen des E. K. sind also:

$$a_0 = 15,65 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 9,07 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 7,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Für die Zahl der Moleküle in E. K. berechnet man aus der Dichte $s_{\text{Lit}} = 1,953$ den Wert 4. (Theoretische Dichte für 4 Moleküle $s_x = 1,92$).

Die Diskussion der Auslöschungen erlaubt die Bestimmung der Translationsgruppe und der Raumgruppe.

Das Auftreten gemischter Indizes schließt alle Gruppen mit Γ'_m aus. Wegen der einzig beobachteten systematischen Auslöschung: $((h0l)$ fehlt, wenn $h \equiv 1 \pmod{2}$), ist die Raumgruppe C_{2h}^4 die wahrscheinlichste.

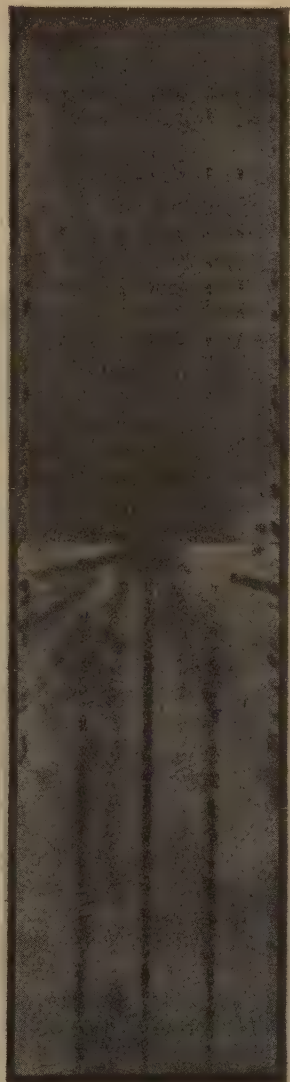


Fig. 2. Schichtliniendiagramme um [100] (rechts) und [001] (links).

Die Gruppe C_{2h}^4 besitzt Punktlagen mit Symmetriezentrum von der Form eines Gitters mit zentrierten Kanten $[h00]$. Die kantenzentrierenden Punkte (N, M) bilden mit den Punkten (A, B) der Elementarzelle (Fig. 3) ein pseudorhombisches Gitter.

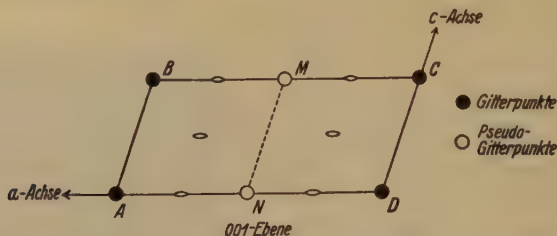


Fig. 3. Projektion der Raumgruppe von Kermit auf die (040) Ebene. A, B, C, D : Elementarparallelepiped (Γ_m).

Es scheint also, daß in diesem Fall die Translationsgruppe über die makroskopischen Eigenschaften keinen Aufschluß gibt.

Die gefundene Ähnlichkeit der Richtungen $[001]$ und $[400]$ erfordert also nicht immer eine Identität der entsprechenden Gitterpunkte, da bei diesem Mineral die Punkte (A, B, C, D , Fig. 3) des E. K. und die translatorisch nicht identischen Lagen (M, N) zusammen den Habitus bestimmen.

Madrid, Instituto Nacional de Física y Química. Cátedra Cajal.

Eingegangen am 9. April 1932.

Die Dichte und Kristallstruktur des Magnesiumnitrids, Mg_3N_2 .

Von Gunnar Hägg in Stockholm.

Vor 2 Jahren berichtete der Verfasser über eine vorläufige röntgenographische Untersuchung von Mg_3N_2 ¹⁾. Das Gitter wurde als raumzentriert kubisch mit der Kantenlänge 9,93 Å angegeben. Dichtebestimmungen gaben außerordentlich schwankende Werte und es wurde angenommen, daß diese Schwankungen von MgO herrührten, das durch Sauerstoffspuren im Ammoniak in wechselnden Mengen entstanden war. Da Mg_3N_2 sicher leichter als MgO ist, wurden die niedrigsten Dichtewerte, die nach sorgfältiger Reinigung des Ammoniaks erhalten wurden, als richtig angesehen, um so mehr als sie sehr nahe der plausiblen Zahl von 12 Molekülen Mg_3N_2 per Zelle entsprachen.

Nach einer Untersuchung von J. Rieber²⁾ ist es wahrscheinlich, daß die Dichteschwankungen nicht nur vom Magnesiumoxydgehalt verursacht waren. Er machte nämlich die übrigens nie früher in der Literatur erwähnte Beobachtung, daß Magnesiumnitrid, das durch Reaktion von Magnesium mit Ammoniak hergestellt worden ist, schwankende aber oft bedeutende Mengen von Ammoniak irgendwie gebunden hält. Ammoniakfreie Nitrid-

1) G. Hägg, Z. Krist. 74, 95. 1930.

2) J. Rieber, Dissertation, Techn. Hochschule, Hannover 1930.

präparate konnten entweder durch Reaktion mit elementarem Stickstoff oder durch Erhitzen der ammoniakhaltigen Präparate bei etwa 400° hergestellt werden. Die Dichte dieser Präparate betrug im Mittel 2,72. Mit wachsendem Ammoniakgehalt sank die Dichte und war bei den ammoniakreichsten Präparaten, wo auf ein Mg_3N_2 ungefähr 2 NH_3 kamen, nur etwa 1,75. Gleichzeitig erhellte sich die Farbe von orange gelb bis »kanariengelb«.

Nach dem Gesagten scheint es wahrscheinlich, daß die Dichteschwankungen, die vom Verfasser beobachtet wurden, auch zum Teil von in wechselnden Mengen aufgenommenem Ammoniak herrührten. Der für die Bestimmung der Molekülzahl verwendete Wert 2,06 entspricht offenbar einem ziemlich ammoniakreichen Präparat. Daß sich die Dichte, nachdem die Oxydation beseitigt war, so konstant erwies, beruht wahrscheinlich darauf, daß bei diesen Versuchen die Versuchsbedingungen (Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit usw.) vollkommen gleich waren.

Es scheint aber, als ob die eigentliche Röntgenuntersuchung vom Ammoniakgehalt der Präparate unabhängig ist. Wie schon damals erwähnt wurde, beobachtete der Verfasser eine Farbenvertiefung nach Erhitzen auf höhere Temperaturen. Um zu prüfen, ob diese Farbenänderung durch eine Phasenumwandlung hervorgerufen war, wurden auch von einem im Vakuum bei 985° erhitzten Präparat Photogramme aufgenommen, die aber mit den übrigen identisch waren. Nach den Untersuchungen von Rieber liegt hier offenbar ein ammoniakfreies Präparat vor, worauf auch die orangefarbene Farbe deutete. Daß nur dasselbe Gitter in den ammoniakhaltigen Präparaten gefunden wurde, kann dann entweder so gedeutet werden, daß das Nitridgitter durch die Ammoniakaufnahme nicht beeinflusst wird, oder, daß die ammoniakhaltigen Präparate aus reiner Nitridphase + »Nitrid-ammoniak« (Bezeichnung nach Rieber) bestehen, wobei die letztere Phase keine Interferenzen gibt.

Es ist daher wahrscheinlich, daß das kubisch raumzentrierte Gitter mit $a = 9,93 \text{ \AA}$ wirklich dem Magnesiumnitrid angehört. Man muß aber nach dem Vorstehenden die Dichte 2,72 statt 2,06 für die Berechnung der Molekülzahl der Zelle verwenden und bekommt jetzt 16 Moleküle Mg_3N_2 , was einer Dichte von 2,74 entspricht.

Mit 16 Molekülen wird das Volumen per Molekül $61,2 \text{ \AA}^3$. Im vorigen Aufsatz wurde, hauptsächlich wegen der anscheinenden chemischen Ähnlichkeit zwischen Mg_3N_2 und AlN und der daraus gefolgerten Volumzunahme bei der Stickstoffaufnahme der reinen Metalle geschlossen, daß die Molekülzahl nicht größer als 12 sein könne. Wenn wirklich 16 Moleküle in der Zelle Platz haben, scheint das darum darauf zu deuten, daß die Metall-Stickstoffbindung in Mg_3N_2 und AlN verschiedenartig ist. Mg_3N_2 bildet sich dann wie Li_3N unter Kontraktion, was vielleicht auf eine Ionisierung der Atome zurückzuführen ist.

Mit 16 Mg_3N_2 in der Zelle können nicht alle Stickstoffatome im Gitter strukturell gleichwertig sein, da die zugelassenen Raumgruppen keine 32-zählige Lagen besitzen. Es ist bemerkenswert, daß man in den von den Röntgendaten zugelassenen Raumgruppen nicht 16 abgeschlossene, gleichwertige Atomgruppen unterbringen kann. Im Gitter kann man also keine gleichwertigen Moleküle Mg_3N_2 unterscheiden.

Nach dem Gesagten ist offenbar eine neue röntgenographische Untersuchung von Mg_3N_2 wünschenswert um über die Struktur volle Sicherheit zu gewinnen. Da der Verfasser aber nicht imstande ist eine solche in der nächsten Zeit auszuführen, scheint ihm diese Mitteilung angemessen.¹

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Februar 1932.

Eingegangen am 25. Februar 1932.

Die Kristallgestalt des Fluoren-dicarbonsäure-9,9-diäthylester.

Von Georg Schäfer, Tübingen.

(Mit 1 Textfigur.)

Anlässlich einer Untersuchung über die Anlagerung von Natriumäthylat an Ester¹⁾ war der Fluoren-dicarbonsäure-9,9-diäthylester (Diphenylenmalonester) hergestellt worden. Seine kristallographischen Eigenschaften seien hier kurz beschrieben.

Aus Alkohol erhält man nur schlecht ausgebildete, stark verwachsene Kristalle; dagegen konnten aus Petroläther-Äther-Gemisch lebhaft glänzende, sehr gut meßbare Kristalle gezogen werden. Sie gehören dem monoklinen Kristallsystem an. Die Zugehörigkeit zu diesem Kristallsystem konnte nicht nur durch goniometrische Messungen, sondern auch durch eine Laue-Aufnahme senkrecht zu (100) erwiesen werden.

Kristallklasse: Monoklin-prismatisch.

$$\beta = 114,46^\circ$$

$$a : b : c = 0,8224 : 1 : 0,8346.$$

Die Kristalle zeigen gewöhnlich bipyramidalen Habitus. Vorherrschend sind dann (011) und ($\bar{1}11$). Es kommt aber auch häufig vor, daß die Kristalle dicktafelig nach verschiedenen Flächen ausgebildet sind, selten erscheinen sie dicksäulig nach [010].

An den größeren Kristallen (1–4 mm) wurden an Formen beobachtet: (011), ($\bar{1}11$), (001), ($\bar{1}01$), gewöhnlich untergeordnet (100) und ($\bar{1}10$).

Von letzterer Form sind an den größeren Kristallen gewöhnlich nur einzelne Flächen zu beobachten und zwar besonders ($\bar{1}10$) und ($\bar{1}10$), so daß man an das Fehlen der Symmetrieachse denken könnte. Die kleinen Kristalle (< 1 mm) sind formenreicher. An ihnen sind mit schmalen Flächen noch die Formen (010) und ($\bar{1}21$), ferner einzelne Flächen von (211) zu erkennen; ($\bar{1}10$) erscheint an den kleinen Kristallen vollflächig.

Die Figur gibt den gewöhnlichen Habitus der größeren Kristalle wieder.

Auf ($\bar{1}01$) tritt die spitze, positive Mittellinie annähernd senkrecht aus. Die optische Achsenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene. Der optische

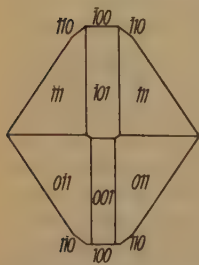


Fig. 1. Habitus d. ausgemessenen Kristalle.

1) F. Adickes, O. Lückner, W. Brunnert und Gg. Schäfer, a. a. O.

Achsenwinkel ist groß. Starke Dispersion $\rho > v$ ist zu beobachten. Wegen zu großer Löslichkeit in den Einbettungsflüssigkeiten konnten die optischen Konstanten nicht näher bestimmt werden.

Winkeltabelle.

(Der Berechnung der kristallographischen Konstanten wurden die in der Tabelle mit *) bezeichneten Winkel zugrunde gelegt.)

Winkel zwischen	gemessen	berechnet
100 : 110	36° 45'*)	— —
100 : 001	ca. 64° 55'	65° 14'
001 : $\bar{1}01$	58° 2'*)	— —
$\bar{1}01$: $\bar{1}00$	56° 52'	56° 44'
$\bar{1}00$: $\bar{1}11$	63° 16'	63° 16'
$\bar{1}11$: 011	46° 15'	46° 14'
011 : 100	70° 24'	70° 30'
$\bar{1}10$: $\bar{1}\bar{1}1$	ca. 45° 10'	45° 21'
$\bar{1}\bar{1}0$: 00 $\bar{1}$	70° 23'	70° 23'
$\bar{1}01$: $\bar{1}11$	34° 55'*)	— —
$\bar{1}21$: 010	35° 35'	35° 36'
$\bar{1}11$: $11\bar{1}$	110° 10'	110° 10'
001 : 011	37° 7'	37° 10'
011 : 010	52° 51'	52° 50'
011 : 01 $\bar{1}$	105° 46'	105° 40'
110 : 010	53° 16'	53° 15'
100 : 211	ca. 26°	25° 47'
110 : 011	50° 55'	51° 1'
011 : $\bar{1}01$	65° 4'	65° 3'
$\bar{1}01$: 01 $\bar{1}$	114° 58'	114° 57'
110 : 10 $\bar{1}$	64° 3'	63° 56'
011 : $\bar{1}\bar{1}1$	89° 58'	90° 0'
011 : $11\bar{1}$	90° 2'	90° 0'

Mineralogisches Institut Tübingen, im März 1932.

Eingegangen am 21. März 1932.

Über die Anwendung eines neuen lichtelektrischen Mikro- photometers für röntgenographische Zwecke.

Von W. Büsser und B. Lange.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Entwicklung der Röntgentechnik hat sehr deutlich gezeigt, daß die Anwendung photometrischer Methoden für die quantitative Auswertung der Röntgendiagramme unerläßlich ist. Hierfür konnten die ausgezeichneten, allerdings sehr kostspieligen, selbstregistrierenden lichtelektrischen Mikro-photometer der Firmen Krueß und Zeiss, angewandt werden. Als Ersatz hierfür hat man auch einfache, etwa mit einem Graukeil versehene visuelle Photometer angewandt, ohne trotz mühevoller Arbeit die erforderliche Genauigkeit zu erreichen. Durch Anwendung der Halbleiter-Photozellen¹⁾ ließ sich die Konstruktion eines lichtelektrischen Mikrophotometers so vereinfachen, daß das neue Instrument wesentlich preiswerter als die bisherigen lichtelektrischen Photometer ist und doch genauer und schneller als die erwähnten visuellen Photometer arbeitet. Da bei Halbleiter-Photozellen eine weitgehende Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom besteht, ist der von ihnen bewirkte Galvanometerausschlag unmittelbar der Schwärzung proportional. Dem Prinzip nach genügt es daher, die zu messende Schwärzung über einem erleuchteten Spalt meßbar zu verschieben und gleichzeitig die Photoströme zu bestimmen. Da Halbleiter-Photozellen ohne äußere Hilfsspannung und Verstärkereinrichtung verhältnismäßig starke Photoströme liefern, können dieselben mit einem registrierenden Instrument kontinuierlich gemessen werden. Eine nach diesem Prinzip arbeitende einfache provisorische Anordnung wurde bereits von B. Lange¹⁾ beschrieben. Unter der dankenswerten Mitwirkung von Herrn Dr. h. c. Bechstein wurde von der Firma Schmidt und Haensch ein nach dem gleichen Prinzip arbeitendes Mikrophotometer gebaut, das bei einfacher Arbeitsweise hinsichtlich der Meßgenauigkeit besonders für röntgenographische Zwecke völlig ausreicht.

Das in Fig. 1 wiedergegebene neue lichtelektrische Mikrophotometer besteht aus einer zentrierbaren Niedervoltlampe mit gedrängtem Leuchtkörper (das Gehäuse ist auf dem Bild links sichtbar), einem lichtstarken Dreifachkondensor, einem variablen Spalt und einer Mikroskoptoptik, die den Spalt verkleinert auf dem auszumessenden Objekt abbildet. Wie ebenfalls aus der Abbildung ersichtlich, befindet sich die auszumessende Platte mit Federn gehalten auf einem quadratischen Plattentisch von 17 cm Seitenlänge und ist durch ein seitliches Anlegelineal justierbar. Der Plattentisch hat eine Verschiebungsweite von 10 cm und wird durch eine Spindel mit großer Einstelltrommel bewegt, so daß noch eine Verschiebung von $\frac{1}{1000}$ mm meßbar wird. Unmittelbar vor der Platte und dem Spalt befindet sich in einem fortklappbaren Halter die Halbleiter-Photozelle, deren Anschlußklemmen auf dem Bilde sichtbar sind. Besonders sorgfältig ist der

1) B. Lange, Physikal. Z. 81, 139, 964. 1930.

Spalt durchgebildet, dessen Breite an einem großen Teilkreis von 0,1 bis 20 mm einstellbar ist. Die bei einer zehnfachen Verkleinerung wirksamen Spaltbreiten sind $\frac{1}{100}$ —2 mm und können durch Wahl anderer Objektive geändert werden, so daß außer feinen Linien auch über größere Schwärzungsbereiche integriert werden kann, was besonders bei der Photometrierung von Röntgenfilmen wichtig ist. Außer der Breite ist auch die Höhe des Spaltes bis zu 25 mm verstellbar. Um die Anwendung des neuen Photometers noch vielseitiger zu gestalten, läßt sich eine Opalglasplatte mit Strichmarke vor den Spalt klappen und an Stelle der Photozelle ein Okular einsetzen, so daß der Apparat als Meßtisch anwendbar wird. Für die Bestimmung der Photoströme sind empfindliche Millivoltmeter, wie sie für thermo-

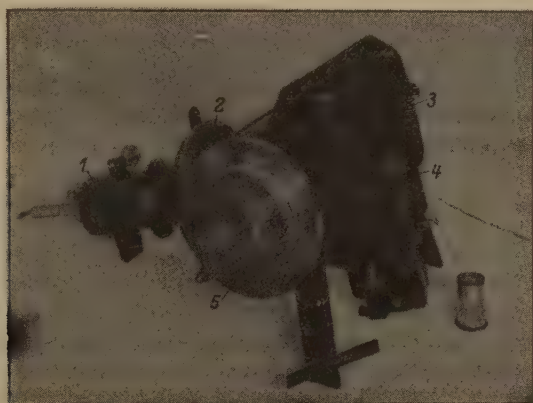


Fig. 1. 1 Lampengehäuse. 2 Spalteinstellung. 3 Plattentisch. 4 Photozelle.
5 Einstelltrommel für Plattenverschiebung.

elektrische Messungen benutzt werden, oder Spiegelgalvanometer der üblichen Art anwendbar. Die Wahl des geeigneten Galvanometers hängt von der Stärke der Lampe und von der Spaltbreite ab. Bei Anwendung größerer Akkumulatoren (mit 100 Amp.-Stunden), die bei 6 Volt und 5 Amp. noch genügend konstant sind, läßt sich eine lichtstarke Kleinkinolampe anwenden, so daß die Photoströme mit einem Zeigerinstrument von etwa 10^{-7} Å pro Skalenteil meßbar werden. Bei kleineren Lampen und engeren Spalten sind Spiegelgalvanometer erforderlich, doch genügt eine Empfindlichkeit von 10^{-8} bis 10^{-9} Å pro Skalenteil für die meisten vorkommenden Fälle. Die Meßgenauigkeit hängt wesentlich von der Genauigkeit in der Konstanthaltung der Lichtquelle ab. Praktisch ist eine solche von etwa $3\frac{0}{100}$ gut erzielbar, die sich unter Anwendung besonderer Schaltungen noch erhöhen läßt. Solange der durch die Lichtquelle bedingte Fehler größer als $3\frac{0}{100}$ ist, kann der Temperaturfehler¹⁾ der Halbleiter-Photozellen, besonders bei An-

1) B. Lange, Physikal. Z. **32**, 550. 1931.

wendung des Selentyps (von der Firma Tungsram) vernachlässigt werden. Weiterhin hängt die Genauigkeit der Messungen von der Größe des Galvanometerausschlages und dem Fehler bei seiner Bestimmung ab. Die vorstehend erwähnten Fehler betragen bei einiger Vorsicht jedoch insgesamt kaum mehr als $\frac{1}{2}\%$. Wesentlich größer ist dagegen der Fehler, der durch die photographische Schwärzung selbst verursacht wird. Abgesehen vom Eberhard-Effekt, der bei verhältnismäßig breiten Linien weniger stört, machen sich besonders Fehler durch Ungleichmäßigkeiten in der Schichtdicke und verschiedene Einwirkung des Entwicklers bemerkbar. Eine besonders große Fehlerquelle liegt nach unsern Erfahrungen in der Bestimmung des kontinuierlich geschwärzten Untergrundes, der nur auf Procente genau interpoliert werden kann. Bei einer von uns durchgeführten Reihe von *NaCl*-Aufnahmen betrug die mittlere Abweichung vom Mittelwert der Linien 10%. Diese Fehler sind jedoch nicht auf mangelnde Genauigkeit des Mikrophotometers zurückzuführen, sondern auf Fehler, verursacht durch das photographische Verfahren, wobei wir noch ganz besonders auf eine vielfache Überschätzung der Genauigkeit der photographischen Methoden hinweisen möchten. Abschließend sei noch kurz auf verschiedene röntgenographische Anwendungsmöglichkeiten des Mikrophotometers aufmerksam gemacht.

Ganz allgemein wichtig ist die Anwendung für die Ausmessung von Linienabständen, die besonders bei flachem Schwärzungsverlauf visuell nur schwierig durchführbar ist, sich aber bei Anwendung des Mikrophotometers recht genau aus dem Abstand der gemessenen Maxima ermitteln läßt. Weiterhin haben wir das Photometer vorteilhaft bei der Bestimmung von Halbwertsbreiten und quantitativen Intensitätsmessungen angewandt; letzteres insbesondere zur Ermittlung relativer und absoluter *F*-Werte und bei der quantitativen Kristallanalyse (Bestimmung der Gewichtsanteile kristalliner Bestandteile in Gemengen)¹⁾. Auch bei der Auswertung von Weißenberg-Aufnahmen und der Photometrierung der azimuthalen Intensitätsverteilung an Flüssigkeits- und Texturaufnahmen konnten wir das neue lichtelektrische Mikrophotometer benutzen.

1) Eine diesbezügliche ausführliche Mitteilung soll demnächst von W. Büssem an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Eingegangen den 12. Februar 1932.

Untersuchung dünner Paraffinschichten mit Elektronenstrahlen.

Von J. Garrido und J. Hengstenberg, Madrid.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die bisherigen Untersuchungen über die Beugung schneller Elektronen durch Materie haben ergeben, daß Schichten von 10^{-7} cm Dicke noch deutliche Interferenzerscheinungen zeigen¹⁾. Aus diesem Grunde ist es möglich, Struktur und Textur von Schichten, die aus wenigen Molekülen bestehen, zu untersuchen.

Für diesen Zweck kommen besonders langkettige Verbindungen in Frage. Der Zustand dünner Schichten aus diesen Substanzen ist zum Teil durch die Untersuchungen von Langmuir und Adam bekannt. Das Studium mit Hilfe von Elektronenstrahlen vermag vor allem weitere Daten über Anordnung und Orientierung der Moleküle zu liefern. Insbesondere scheint diese Methode für die Unterscheidung der verschiedenen Phasen (amorph, mesomorph und kristallin) verwendbar.

Schichten der erforderlichen Dicke erhält man, indem man eine sehr verdünnte Lösung der Substanz auf eine saubere Wasseroberfläche bekannter Größe ausgießt. Bei unseren Versuchen betrug die Dicke 300–600 Å, was

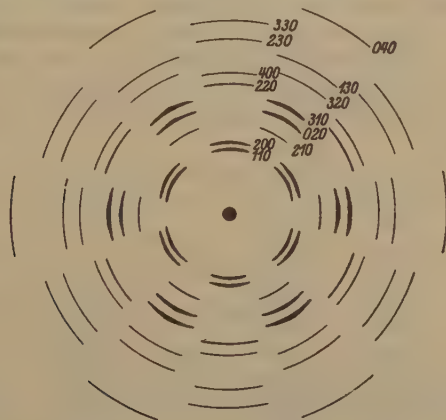


Fig. 1. Schematisches Diagramm einer Paraffinfolie senkrecht zum Strahl.

40–20 Molekülen des verwendeten Paraffins $C_{21}H_{44}$ entspricht. Ein Kollodiumhäutchen von etwa 100 Å Dicke dient als Träger dieser Paraffinfolie. Beide zusammen werden auf einem durchschnittlichen Metallblech mit 1 mm Bohrung in der Kamera senkrecht zum Strahl montiert.

1) Kirchner, Ann. Physik 11, 741. 1931.

Die Elektronenröhre und die Beugungskammer entspricht der von Wierl verwendeten Anordnung¹⁾. Das Präparat war jedoch durch einen Schliff um eine zum Strahl senkrechte Achse drehbar (Kirchner l. c.). Die Aufnahmen wurden mit Elektronen von 15—45 kV Geschwindigkeit gemacht.

Die erhaltenen Diagramme zeigen ein hexagonales Punktsystem von scharfen Interferenzen, das besonders gut bei Verwendung der dünneren Folien ausgebildet ist. Dies beweist, daß eine kristalline Phase vorliegt. Wie am Leuchtschirm zu beobachten ist, und durch Aufnahmen bestätigt werden kann, verschwinden diese **Punktinterferenzen** aber bald, wenn man

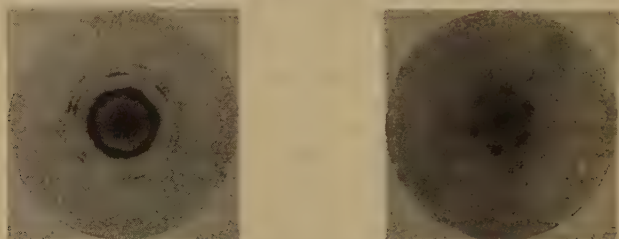


Fig. 2. Diagramme einer gut und schlecht orientierten Paraffinfolie.
(Strahl parallel zur Molekülrichtung.)

den Elektronenstrahl einige Zeit auf das Präparat einwirken läßt. An ihre Stelle treten 6 verwaschene breite Ringe, wie sie für Flüssigkeits- und Gasinterferenzen charakteristisch sind. Offenbar schmilzt die Substanz unter dem Einfluß der bei der Absorption des Strahls entwickelten Wärme. Die mit Röntgenstrahlen beobachteten Flüssigkeitsinterferenzen des Paraffins stimmen mit denen unserer Diagramme überein, wenn man berücksichtigt, daß mit Röntgenstrahlen wegen der 200mal größeren Wellenlänge nur Maxima beobachtbar sind.

Tabelle I. $L = 222,3 \text{ mm}$ 22 kV $\lambda = 0,0842 \text{ \AA}$ B. Z. $\frac{1}{2}''$.

N	D	sin beobacht.	sin berech.	Azimut	hkl	Intens.	
						Elektr.	Rönt.
1	8,7	0,0098	0,0098	0°	110	s. st.	s. st.
2	9,8	0,0109	0,0109	0°	200	s. st.	st.
3	12,3	0,0138	0,0137	30°	210	z. st.	z. st.
4	14,6	0,0164	0,0164	30°	020	z. st.	st.
5	16,4	0,0184	0,0183	30°	310	st.	z. st.
6	17,8	0,0200	0,0190	0°	220	st.	z. st.
7	19,3	0,0217	0,0218	0°	400	schw.	m.
8	20,3	0,0227	0,0236	30°	320	schw.	m.
9	22,5	0,0253	0,0254	30°	130	schw.	schw.
10	24,0	0,0269	0,0271	0°	230	schw.	schw.
11	26,5	0,0298	0,0296	0°	330	schw.	s. schw.
12	29,5	0,0332	0,0328	30°	040	schw.	s. schw.

1) Wierl, Z. Physik **60**, 141. 1930.

Aus den Punktdiagrammen wurden zunächst die Abstände der den Punkten entsprechenden Netzebenen bestimmt. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Röntgenuntersuchung der Paraffine¹⁾ auf Tabelle I zeigt, daß den Punkten die Indizes ($hk0$) zuzuordnen sind. Die Übereinstimmung in Bezug auf Lage und Intensität der Interferenzen in beiden Fällen beweist, daß in den untersuchten Schichten die Moleküle in der gleichen Weise angeordnet sind wie im Kristall.

Das Auftreten nur zweier Indizes in den beobachteten Reflexen ist zunächst auf zwei Weisen zu erklären: Die Interferenzen rühren von Kristalliten her, deren c -Achse mit einer geringen Streuung von etwa 2 Grad dem Strahl parallel ist. In diesem Fall können nur die Ebenen ($hk0$) reflektieren. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die Moleküle, deren Längsrichtung mit der c -Achse zusammenfällt, nur in einmolekularen Filmen orientiert sind, die inkohärent übereinanderliegen. Diese Anordnung zu einem »2-dimensionalen Gitter« scheint z. B. bei dünnen Glimmerschichten realisiert zu sein.

Zwischen diesen Alternativen läßt sich entscheiden, wenn man die Folie relativ zum Strahl dreht und die so erhaltenen Diagramme diskutiert. Handelt es sich um Kristalle von drei Dimensionen, so werden dabei auch Flächen auftreten, zu deren Erklärung die Einführung eines dritten Index notwendig ist.

Das bei einer Drehung von 32 Grad gefundene Diagramm ist in Figur 3 schematisch wiedergegeben. Die Indizierung wurde unter Berücksichtigung

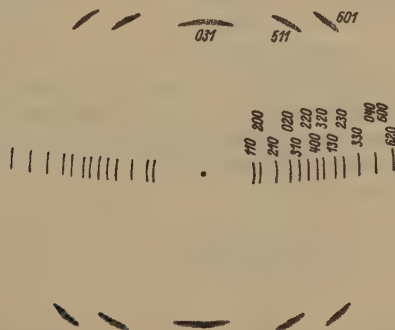


Fig. 3. Schematisches Diagramm einer Paraffinfolie — 32° gegen den Strahl geneigt.

der Kristallitorientierung mit Hilfe des reziproken Gitters durchgeführt. Tabelle II gibt ein Verzeichnis der beobachteten Interferenzen. Das Auftreten von Reflexionen ($hk1$), in denen $l \neq 0$, stellt das Vorhandensein dreidimensionaler Kristallite außer Zweifel.

Die sechszählige Symmetrie der Punktdiagramme ist durch die Existenz von Zwillingen erklärbar, deren Bildung infolge des pseudohexagonalen Habitus des Paraffins möglich ist (Friedel). Die Anordnung der Interferenzpunkte stützt diese Hypothese. Weniger wahrscheinlich ist ein orientierender Einfluß des unterlegten Kollodiumhäutchens.

1) Hengstenberg, Z. Krist. 67, 583. 1928.

Tabelle II.
 $L = 222,3 \text{ mm}$ 45 kV $\lambda = 0,056$ B. Z. $2''$.

N	D	sin beobacht.	sin berech.	hkl	Intens.	
					Elekt.	Rönt.
1	3,2	0,0065	0,0067	110	st.	s. st.
2	3,7	0,0075	0,0075	200	st.	st.
3	4,6	0,0094	0,0094	210	m.	z. st.
4	5,5	0,0110	0,0112	020	z. st.	st.
5	6,2	0,0126	0,0125	310	z. st.	z. st.
6	6,7	0,0136	0,0135	220	m.	z. st.
7	7,3	0,0149	0,0149	400	m.	m.
8	8,0	0,0164	0,0161	320	schw.	m.
9	8,7	0,0178	0,0174	130	schw.	schw.
10	9,2	0,0188	0,0185	230	schw.	schw.
11	10,0	0,0204	0,0202	330	schw.	s. schw.
12	11,2	0,0228	0,0224	040	s. schw.	s. schw.
13	12,4	0,0253	0,0251	620	s. schw.	s. schw.

1a. Schicht.

1	9,8	0,0200	0,0199	031	„	„
2	11,0	0,0224	0,0223	511	„	„
3	12,7	0,0259	0,0249	601	„	„

Die weitgehende Orientierung der Kristallite ließ vermuten, daß auch die Moleküle nach dem Schmelzen, wenigstens in einer Richtung dieselbe Anordnung zeigen wie im Kristall, z. B. alle parallel zum Strahl stehen. Die Prüfung dieser Annahme durch Diagramme mit gedrehtem Präparat ergibt keine Veränderung des Diagramms, beweist also, daß die geschmolzene Schicht vollkommen isotrop ist.

Madrid, Instituto Nacional de Física y Química. Cátedra Cajal.

Eingegangen am 9. April 1932.

Druckfehlerberichtigung.

In der Arbeit F. Halla (82. Bd., Heft 3/4) sind in den Formeln auf Seite 318 und 319 teilweise θ gedruckt worden. Es muß überall 0 (Null!) heißen.

Autorenregister zu Band 82.

- Barth, Tom. F. W. and Posnjak, E., 325—341.
- Beevers, C. A. and Lipson, H., 297—308.
- Bijvoet, J. M., siehe Nieuwenkamp, W.
- Brandenberger, E., siehe Waldmann, H.
- Brandenberger, E., siehe Niggli, P.
- Brasseur, H., 111—126, 195—209.
- Brockway, L. O., siehe Pauling, L.
- Buckley, H. E., 31—36, 37—46, 47—49, 285—296.
- Buerger, M. J., 165—187.
- Büssem, W. und Lange, B., 474—476.
- Chrobak, L., 342—347.
- Cissarz, A., 438—450.
- Dierkesmann, A., siehe Szivessy, G.
- Ehrenberg, H., 309—315.
- Garrido, J., 468—470.
- Garrido, J. und Hengstenberg, J., 477—480.
- Gossner, B. und Strunz, H., 150—151.
- Hägg, G., 470—472.
- Halla, F., 316—322.
- Hengstenberg, J., siehe Garrido, J.
- Hofmann, W., 323—324.
- Jakob, J. und Parga-Pondal, I., 271—284.
- Kratky, O., 152—153.
- Lange, B., siehe Büssem, W.
- Laue, M. v., 127—141.
- Laves, F., 1—14.
- Levi, G. R. 142—149.
- Lipson, H., siehe Beevers, C. A.
- Machatschki, F., 348—354.
- Machatschki, F. und Zedlitz, O., 72—76.
- Mügge, O., 59—74, 451—467.
- Nieuwenkamp, W. und Bijvoet, J. M., 157—160.
- Niggli, P. und Brandenberger, E., 240 bis 238.
- Nowacki, W., 355—378.
- Parga-Pondal, I., siehe Jakob, J.
- Parker, R. L., 239—257.
- Pauling, L. and Brockway, L. O., 188 bis 194.
- Posnjak, E., siehe Barth, Tom. F. W.
- Reinicke, R., 394—418, 419—432.
- Ringdal, H. Th., 50—58.
- Rinne, F., 379—393.
- Schäfer, G., 472—473.
- Seifert, H., 15—30.
- Strunz, H., siehe Gossner, B.
- Szivessy, G. und Dierkesmann, A., 258—270.
- Tokody, L., 154—156.
- Waldmann, H. und Brandenberger, E., 77—86.
- Zachariasen, W. H., 161—162.
- Zedlitz, O., siehe Machatschki, F.
- Zsivny, V., 87—110.

Sachregister zu Band 82.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

A.

Ag_2SO_4 161—163.
Aluminate 333.
Analcim 255—256.
Antimonglanz 441—443.
Apatit 255.
Azurit 195—209.

B.

$Ba(NO_3)_2$ 50—58.
 $BeSO_4 \cdot 4 H_2O$ 297—308.
Bleiglanz 441—449.
Bromphenantrensulfosäure 379—393.

C.

Calcit 59—71.
 $Ca(NO_3)_2$ 50—58.
Carborund 413—414.
Chalkopyrit 188—194.
 α -Cristobalit 402—408.

F.

$2 FeO \cdot TiO_2$ 328—333.
Fluoren-dicarbonsäure-9, 9-diäthylester
472—473.
Fluorit 254.
Fluoroxyverbindungen 15—30.

G.

Granat 255, 256.

II.

Hessit 154—157.

K.

$KClO_3$ 31—36, 37—46, 47—49.
 K_2CrO_4 285—296.

Kernit 468—470.
Kieselglas 416—417.

L.

Lewisit 72—76.
Löllingit 165—187.

M.

Magnetkies 309—315.
Malachit 111—126.
Methylbixin 77—86.
Mg-Ga-Spinell 348—354.
 Mg_3N_2 470—472.
 $MgO \cdot Al_2O_3$ 337.
 $MgO \cdot Fe_2O_3$ 327, 329.
 $MgO \cdot Ga_2O_3$ 327, 329.
 $MgO \cdot In_2O_3$ 327, 329.
 $2 MgO \cdot TiO_2$ 328, 333.

N.

$NaCl$ 342—347.
Narsarsukit 150—151.

P.

Paraffin 477—480.
 $PbFBr$ 157—161.
Pentlandit 309—315.
Phlogopite 271—284.
Pyrit 255.

Q.

Quarz 413, 451—467.

S.

Si 395—399.
 SiC 399—401.
Silikate 1—14, 210—238, 415—416.

Spinellgruppe 325—341.

$Sr(NO_3)_2$ 50—58.

T.

Topas 253—254.

Tridymit 409—413.

Tutttonsche Salze 323—324.

V.

Veszelyit 87—110.

Z.

Zinkblende 438—441.

Zinnstein 256.

2 $ZnO \cdot SnO_2$ 328, 333.

**Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 82
besprochen worden sind.**

Schneiderhöhn, H. und Ramdohr, P. 163.

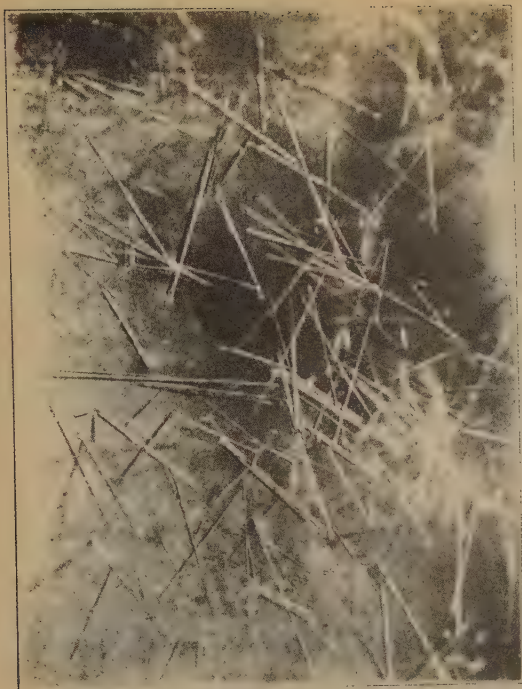


Fig. 1. $KClO_3$ crystals; acicular habit due to presence of ammonium molybdate. 10 gm $KClO_3$ with 0.05 gm impurity.



Fig. 2. $KClO_3$, one mol, with K_2CrO_4 , two mols.

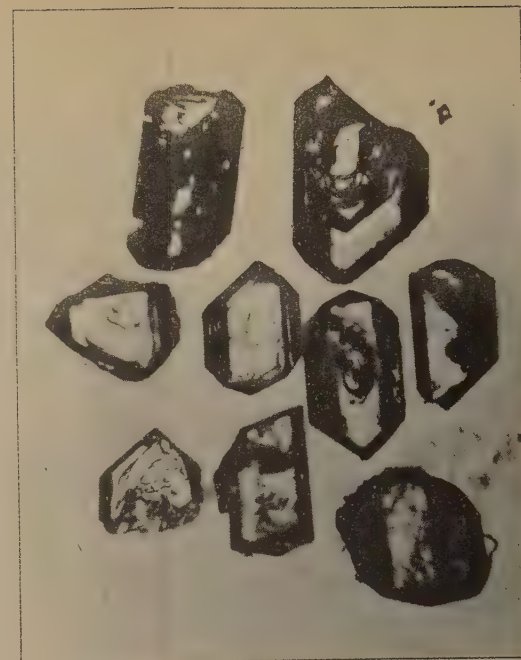


Fig. 3. $KClO_3$ with $K_4B_4O_7$, showing good development of (011).



Fig. 4. Parallel growths of $KMnO_4$ on $KClO_3$; reflected light, showing large (004) planes (illuminated).



Fig. 5. $KClO_3$ with $K_2Cr_2O_7$, crystals marked "p" are pure and are included for comparison.

Harold E. Buckley, The growth of $KClO_3$ crystals in the presence of ionic impurities.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

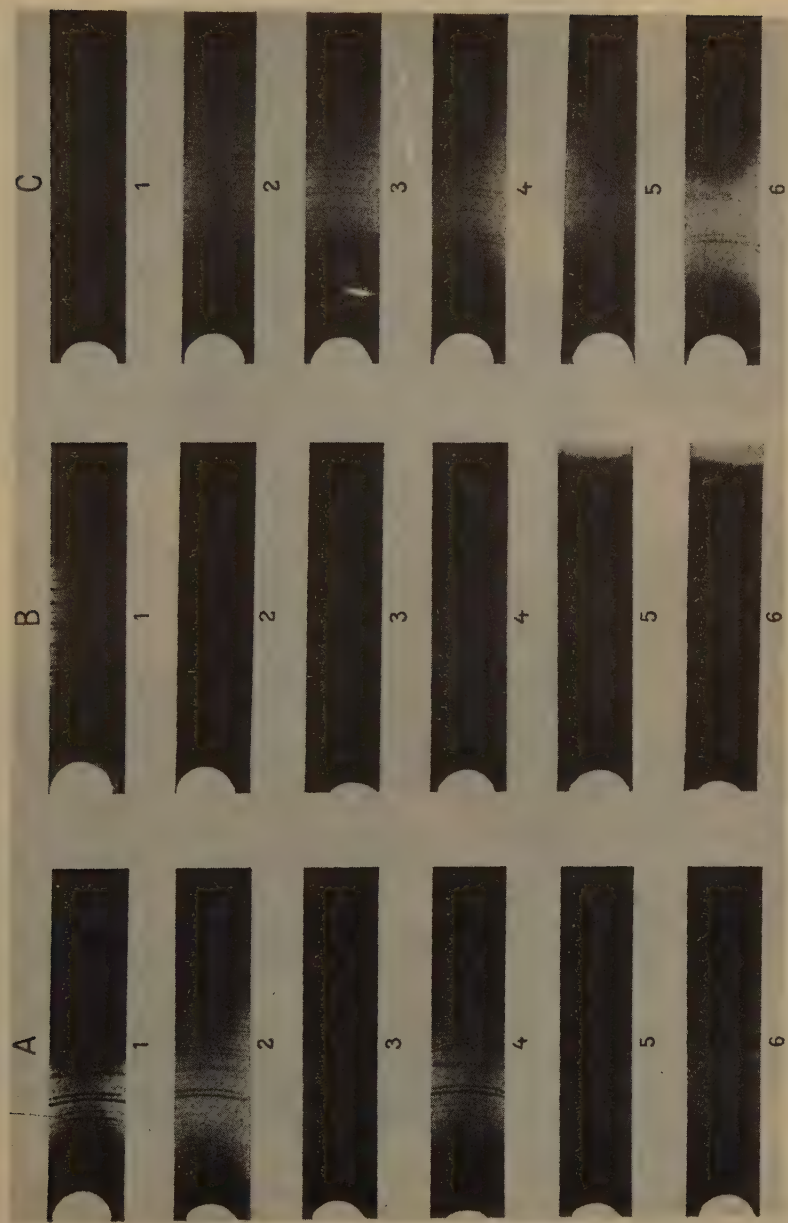




Fig. 1.



Fig. 2.

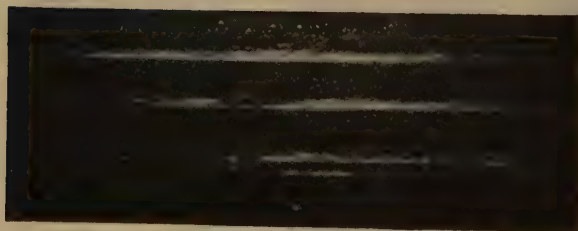


Fig. 3.

O. Mügge, Die Gleitfläche als Ursache gewisser Verzerrungen am Kalkspat.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

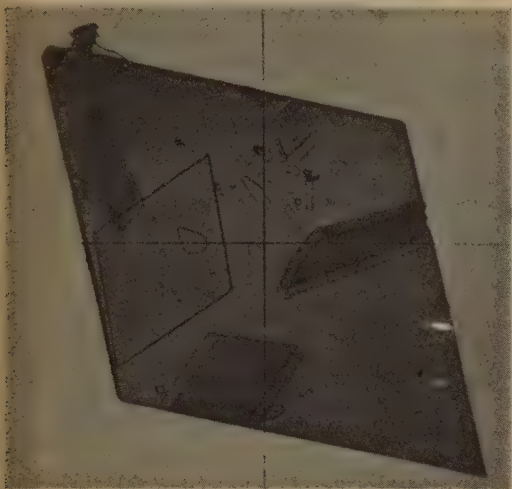


Fig. 1. Methylbixinkristall, etwa 0,015 mm dick, zeigt die »doppelte Brechung«. Vergr. 180 \times .

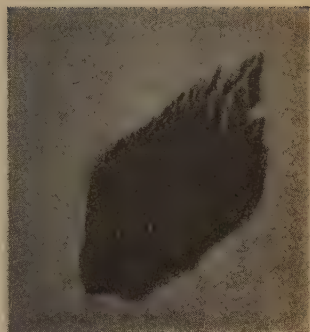


Fig. 3. Ätzfiguren auf (010), Flächensymmetrie C_2 . Vergr. 240 \times .

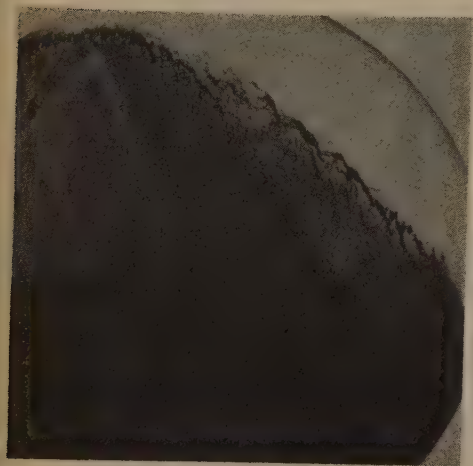


Fig. 2. Ätzfiguren auf (001), Flächensymmetrie C_s . Vergr. 185 \times .

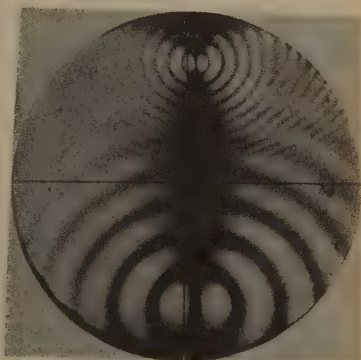


Fig. 4. Achsenbild eines Zwillings.

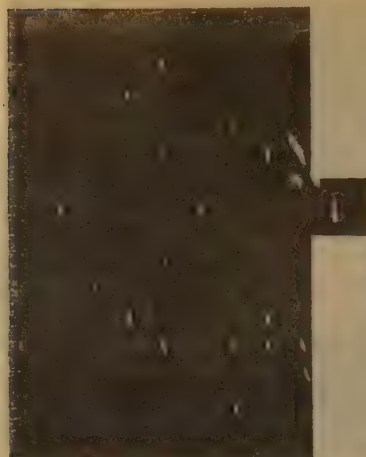


Fig. 2. Rotation photograph of malachite.
Rotation axis = b ; Oscillation 20%; Face
init. (100)—10%; $a^+ c^+$; Anticathode Mo .
Distance crystal-cylindrical film = 10 cm.



Fig. 3. Rotation photograph of malachite.
Rotation axis = b ; Oscillation 20%;
init. (100) + 45%; Anticathode Mo ; $a^+ c^+$.
Distance crystal-cylindrical film = 10 cm.



Fig. 4. Rotation photograph of malachite.
Rotation axis = b ; Oscillation 20%; Face
init. (100) + 35%; $a^+ c^+$; Anticathode Mo .
Distance crystal-cylindrical film = 10 cm.

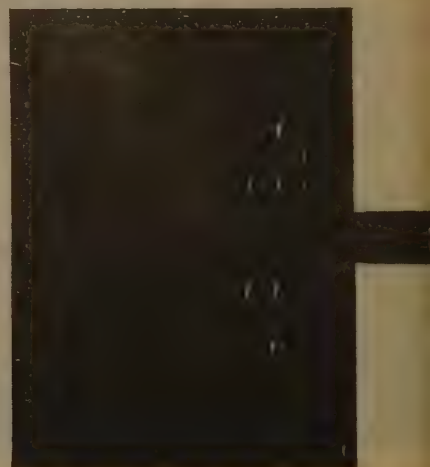


Fig. 5. Rotation photograph of malachite.
Rotation axis = b ; Oscillation 20%;
init. (100) + 35%; $a^+ c^-$; Anticathode Mo .
Distance crystal-cylindrical film = 10 cm.



Fig. 1.



Fig. 2.

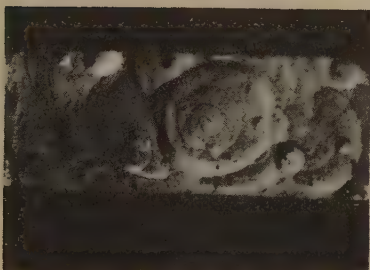


Fig. 3.



Fig. 4.

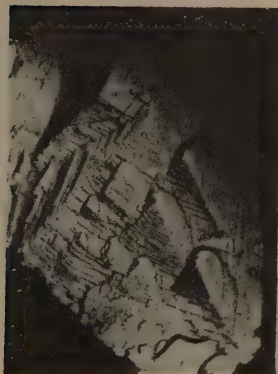


Fig. 5.



Fig. 6.

Robert L. Parker, Über die morphologische Bedeutung des akzessorischen Stoffansatzes auf Kristallflächen.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.



Fig. 1.

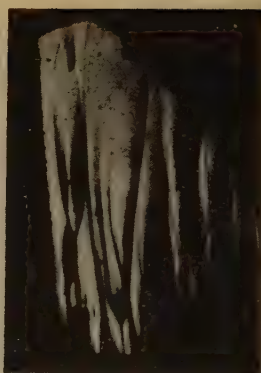


Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.

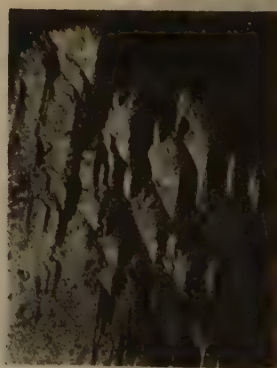


Fig. 6.



Fig. 1.

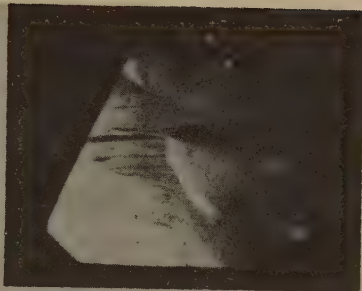


Fig. 2.

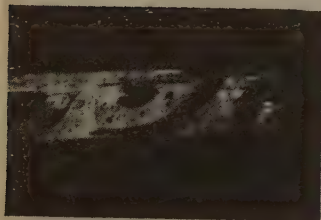


Fig. 3.

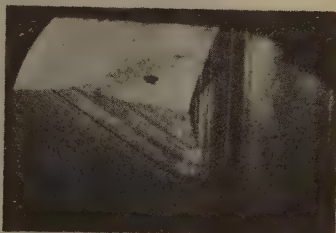


Fig. 4.



Fig. 5.

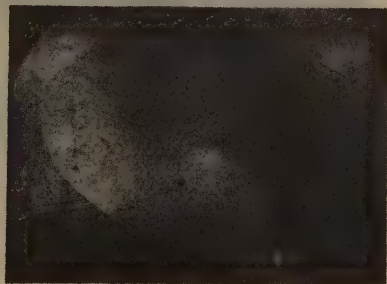


Fig. 6.

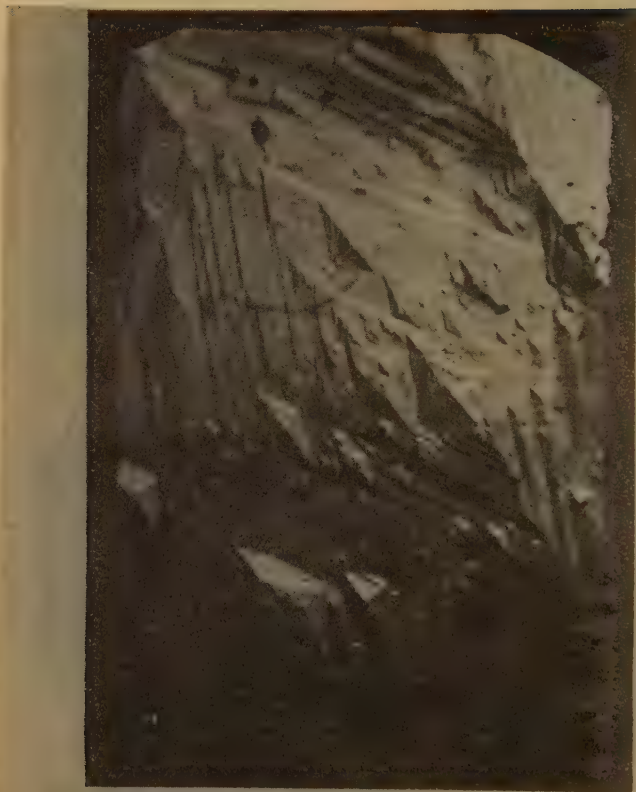


Fig. 2.



Fig. 1.

Robert L. Parker, Über die morphologische Bedeutung des akzessorischen Stoffansatzes auf Kristallflächen.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.



Abb. 1.



Abb. 2.



Abb. 4.

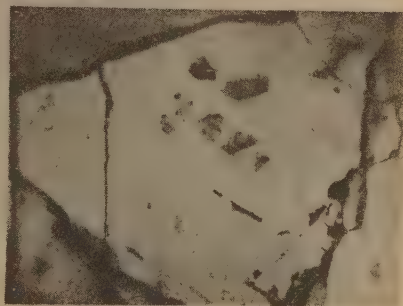


Abb. 5.

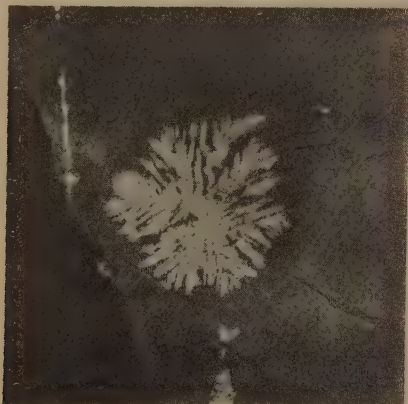
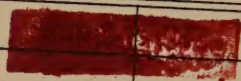


Abb. 3.

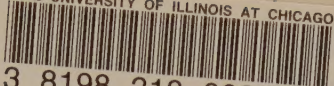
DATE DUE



**PERIODICALS MUST BE RETURNED
TO PERIODICALS DESK ONLY**

DEMCO 38-297

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO



3 8198 318 803 945



